

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   9 月 3 0 日  
Date of Application:

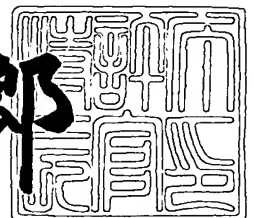
出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 8 7 8 1 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 2 8 7 8 1 9 ]

出      願      人            富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年   7 月   9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 5 0 0 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-02474

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41C 1/055  
G03F 7/11  
G03F 7/00 503

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 菅▲崎▼ 敦司

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 國田 一人

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、バインダーポリマー、重合開始剤、重合性化合物、及び、赤外線吸収剤を含有し、レーザーで露光した際に、露光領域において支持体との界面近傍は硬化しない画像記録層を設けてなる平版印刷版原版。

【請求項 2】 前記画像記録層が、バインダーポリマーを含有する第 1 の層と、バインダーポリマー、重合開始剤、重合性化合物、及び、赤外線吸収剤を含有する第 2 の層と、の 2 層構造を有し、 $\text{pH } 10 \sim 13.5$  のアルカリ現像液による未露光部の現像速度が  $100 \text{ nm/sec}$  以上、該アルカリ現像液の浸透速度が  $100 \text{ nF/sec}$  以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷版原版。

なお、ここで、 $\text{pH } 10 \sim 13.5$  のアルカリ現像液による現像速度とは、記録層の膜厚 (m) を現像に要する時間 (sec) で除した値であり、アルカリ現像液の浸透速度とは、導電性支持体上に前記記録層を製膜し、現像液に浸漬した場合の静電容量 (F) の変化速度を示す値である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、赤外線レーザーなどを用いて、コンピュータ等のデジタル信号から直接製版できる、いわゆるダイレクト製版可能なネガ型平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザの発展は目ざましく、高出力かつ小型のものが容易に入手できるようになった。これらのレーザは、コンピュータ等のデジタルデータにより直接印刷版を製版する (Computer to Plate: 以下、適宜、CTP と省略する) 際の記録光源として非常に有用である。特に波長  $760 \text{ nm}$  から  $1200 \text{ nm}$  の赤外線を放射する固体レーザ及び半導体レーザは、他の波長

領域に比べて出力が高いために非常に有用である。従って、このような赤外線レーザーに対し、感応性の高い画像記録材料、即ち、赤外線レーザー照射により現像液に対する溶解性が大きく変化する画像記録材料への要望が近年高まっている。

#### 【0003】

このような平版印刷版原版におけるネガ型の画像記録層としては、露光により画像記録層内に活性種を発生せしめ、その作用によって物理的、あるいは化学的な変化を起こし露光部のみを不溶化させ、引き続き現像処理することによって未露光部の画像記録層を除去して平版印刷版を得るものが注目され、なかでも、赤外線吸収剤の如き光熱変換剤、該光熱変換剤からの発熱により活性種を生じる重合開始剤、該活性種により硬化反応を生じる付加重合可能なエチレン性不飽和化合物等の如き重合性化合物、さらには、アルカリ現像液に可溶な高分子バインダーとを含有する画像記録層が、生産性に優れ、さらに現像処理が簡便である点から好ましいとされている。

#### 【0004】

従来、感光層を構成する高分子バインダーとしては、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等のアルカリ現像可能な有機高分子ポリマーが用いられてきた（例えば、特許文献1～7参照。）。

しかし、従来のこうした高分子バインダーを含有する画像記録層を設けた平版印刷版用原版では、露光により硬化した画像部領域において硬化が充分に行われていない領域が存在し、そこに現像液が浸透して画像部の欠陥や耐刷性の低下を招くという問題があった。

#### 【0005】

これを防止するため、画像部への現像液の浸透性を抑制する化合物などを加えると、非画像部における現像液の浸透性が低下して現像性が悪化し、非画像部の残膜に起因する汚れが発生する懸念があり、画像部における現像液の浸透抑制と、非画像部における高現像性との両立は非常に困難であった。

#### 【0006】

#### 【特許文献1】

特開昭 59-44615 号公報

【特許文献 2】

特公昭 54-34327 号公報

【特許文献 3】

特公昭 58-12577 号公報

【特許文献 4】

特公昭 54-25957 号公報

【特許文献 5】

特開昭 54-92723 号公報

【特許文献 6】

特開昭 59-53836 号公報

【特許文献 7】

特開昭 59-71048 号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記問題点を考慮してなされたものであり、本発明の目的は、赤外線レーザを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、且つ、耐刷性に優れ、画像形成性が良好で、高画質の画像を得ることができる平版印刷版原版を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく検討を重ねた結果、画像記録層の画像部において、表面近傍は硬化性に優れ、支持体との近傍においては硬化しない画像記録層を形成することにより上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の平版印刷版原版は、支持体上に、バインダーポリマー、光重合開始剤、重合性化合物、及び、赤外線吸収剤を含有し、レーザーで露光した際に、露光領域において支持体との界面近傍は硬化しない画像記録層を設けてなることを特徴とする。

このような、画像記録層としては、より具体的な態様として、バインダーポリマーを含有する第1の層と、バインダーポリマー、重合開始剤、重合性化合物、及び、赤外線吸収剤を含有する第2の層と、の2層構造を有し、 $\text{pH } 10 \sim 13.5$  のアルカリ現像液による未露光部の現像速度が  $100 \text{ nm/sec}$  以上、該アルカリ現像液の浸透速度が  $100 \text{ nF/sec}$  以下である画像記録層が好ましく例示される。

なお、ここで、 $\text{pH } 10 \sim 13.5$  のアルカリ現像液による現像速度とは、記録層の膜厚 (m) を現像に要する時間 (sec) で除した値であり、アルカリ現像液の浸透速度とは、導電性支持体上に前記記録層を製膜し、現像液に浸漬した場合の静電容量 (F) の変化速度を示す値である。

#### 【0009】

本発明の作用は明確ではないが、本発明の平版印刷版原版では、露光領域における表面近傍では、効率のよい硬化反応が進行し、これが現像液の浸透を抑制するため、耐刷性の低下が抑制されるものと考えられる。

さらに、本発明の好ましい態様においては、露光部表面近傍に、重合性化合物や赤外線吸収剤などを含有する画像形成性の高い第2の層が、また、該第2の層と支持体との間にはバインダーポリマーを有する第1の層が存在し、且つ、画像記録層全体としての現像速度と現像液の浸透速度とが前記所定の範囲に制御されるため、露光部においては、第2の層が露光表面に近く、且つ、第1の層が断熱層として機能することで支持体への熱拡散を抑制するため、充分に硬化反応が進行し、高強度な画像部が形成される。また、この領域は耐アルカリ現像性が高く、下層である第1の層を保護するため、第1の層は、現像液による損傷を受けにくく、耐刷性が確保される。

また、未露光部では、第2の層は未硬化であり、その後露出する第1の層も主成分はバインダーポリマーのみであって、全体として所定の迅速な現像速度を有し、アルカリ現像液により容易に除去され、親水性の支持体表面が露出して、残膜に起因する非画像部の汚れの発生が抑制される。これらにより、ディスクリミネーションに優れた高画質な画像形成を可能とするものと考えられる。

#### 【0010】

**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の平版印刷版原版の層構成について詳細に説明する。

本発明の平版印刷版原版においては、画像記録層として、バインダーポリマー、重合開始剤、重合性化合物、及び、赤外線吸収剤を含有し、レーザーで露光した際に、露光領域において支持体との界面近傍は硬化しない画像記録層を採用することを特徴とする。このような画像記録層としては、単層構造で、表面のみが急速に硬化し、深部が硬化しないものを用いてもよく、二つ以上の硬化特性の異なる層を設けて重層構造の画像記録層を設けてもよい。

**【0011】**

ここで、画像記録層の表面のみが硬化し、支持体との界面近傍は硬化しないことは、露光と現像とを行なった後の画像記録層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察することで確認することができる。

具体的には、上記画像記録層の所定の部分を切断し、その破断面をSEM観察すると、硬化した表面近傍の画像記録層と支持体との間に、未硬化の画像記録層深部が現像液により除去されてできた空洞を有するSEM像が観察され、この空洞の存在により画像記録層深部が硬化されないことが確認できるものである。

本発明の画像記録層の好ましい態様としては、バインダーポリマーを含有する第1の層と、重合開始剤、重合性化合物、及び、赤外線吸収剤を含有する第2の層と、の2層構造を有し、且つ、画像記録層の未露光部における、pH10～13.5のアルカリ現像液による現像速度が100nm/sec以上、該アルカリ現像液の浸透速度が100nF/sec以下であるものが、挙げられる。

**【0012】**

以下、このような2層構造を有する画像記録層を例に挙げて詳細に説明する。

〔バインダーポリマーを含有する第1の層〕

本発明の平版印刷版原版では、好ましくは、支持体上に少なくとも2つの層を有し、その支持体に近い位置に、バインダーポリマーを含有する第1の層（以下、適宜、下層と称する）が配置される。

**【0013】**

1-1. バインダーポリマー

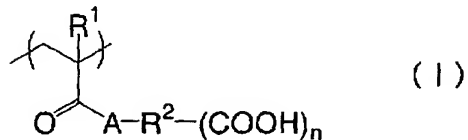


最初に、下層を特徴づけるバインダーポリマーについて説明する。

このようなバインダーポリマーは、皮膜形成可能であり、分子内に、アルカリ現像液に溶解し得るためのアルカリ可溶性基と、形成された膜に対する現像液の浸透を抑制するための官能基、例えば、疎水性基と、を有するものであれば、いずれも使用することができる。このような部分構造を有するバインダーポリマーの例として、下記一般式 (I) で表される構造単位を有する線状有機高分子重合体が用いられる。

【0014】

【化1】



【0015】

(一般式 (I) 中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基を、 $\text{R}^2$  は炭素原子数 3 から 30 までの置換基を有していてもよい脂肪族環状構造を有する  $(n+1)$  価の炭化水素基を表す。A は酸素原子、または  $-\text{NR}^3$  [ $\text{R}^3$  は水素原子または置換基を有していてもよい炭素数 1 から 10 までの一価の炭化水素基を表す] を表す。n は 1 から 5 までの整数を表す。)

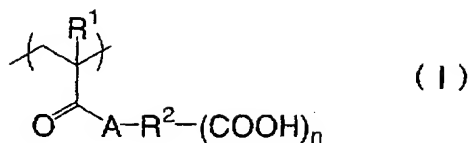
なお、本明細書においては、アクリル酸、メタクリル酸のいずれか或いは双方を表す場合、(メタ) アクリル酸と表記することがある。

【0016】

前記一般式 (I) で表される構造単位を有するバインダーポリマーには、アルカリ現像性を付与する共重合成分として、カルボキシ基と環状脂肪族炭化水素構造を同時に有する(メタ)アクリル酸エステルが存在する。この構造によれば、カルボン酸の近傍に疎水性の高い環状脂肪族炭化水素構造を導入されており、この疎水性の表面特性により、皮膜中への現像液の浸透が効果的に抑制されるものと考えられる。

【0017】

## 【化 2】



## 【0018】

(一般式 (I) 中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を、 $\text{R}^2$ は炭素原子数3から30までの置換基を有していてもよい脂肪族環状構造を有する $(n+1)$ 価の炭化水素基を表す。 $\text{A}$ は酸素原子、または $-\text{NR}^3$  [ $\text{R}^3$ は水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1から10までの一価の炭化水素基を表す] を表す。 $n$ は1から5までの整数を表す。)

## 【0019】

一般式 (I) 中、 $\text{R}^2$ は炭素原子数3から30までの脂肪族環状構造を有する $(n+1)$ 価の炭化水素基を表す。この炭化水素基は、1以上の置換基を有していてもよく、任意の置換基を含めた炭素原子数が3から30までであることを要する。

このような脂肪族環状構造を有する $(n+1)$ 価の炭化水素基としては、任意の置換基によって一個以上置換されていてもよいシクロプロパン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、ジシクロヘキシル、ターシクロヘキシル、ノルボルナン、デカヒドロナフタレン、パーヒドロフルオレン、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>] デカン、アダマンタン、クアドリシ克蘭、コングレッササン、キュバン、スピロ [4. 4] オクタン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、シクロヘプタトリエン、シクロデカトリエン、シクロオクタテトラエン、ノルボルニレン、オクタヒドロナフタレン、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタジエン、ビスシクロ [4. 3. 0] ノナジエン、ジシクロペンタジエン、ヘキサヒドロアントラセン、スピロ [4. 5] デカジエン等の脂肪族環状構造を有する化合物を構成する任意の炭素原子上の水素原子を $(n+1)$ 個除き、 $(n+1)$ 価の炭化水素基とした

【 0 0 2 0 】

【0 0 2 1】

出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 5 0 0 5

ド基、 $N'$ 、 $N'$ -ジアリール- $N$ -アリールウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリール- $N$ -アルキルウレイド基、 $N'$ -アルキル- $N'$ -アリール- $N$ -アリールウレイド基、

### 【0022】

アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アルキル- $N$ -アルコキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリーロキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アリール- $N$ -アルコキシカルボニルアミノ基、 $N$ -アリール- $N$ -アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基及びその共役塩基基（以下、カルボキシラートと称す）、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、 $N$ -アルキルカルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルカルバモイル基、 $N$ -アリールカルバモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールカルバモイル基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホ基（ $-SO_3H$ ）及びその共役塩基基（以下、スルホナト基と称す）、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、 $N$ -アルキルスルフィナモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルスルフィナモイル基、 $N$ -アリールスルフィナモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールスルフィナモイル基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールスルフィナモイル基、スルファモイル基、 $N$ -アルキルスルファモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルスルファモイル基、 $N$ -アリールスルファモイル基、 $N$ 、 $N$ -ジアリールスルファモイル基、 $N$ -アルキル- $N$ -アリールスルファモイル基、

### 【0023】

$N$ -アシルスルファモイル基及びその共役塩基基、 $N$ -アルキルスルホニルスルファモイル基（ $-SO_2NH SO_2(alkyl)$ ）及びその共役塩基基、 $N$ -アリールスルホニルスルファモイル基（ $-SO_2NH SO_2(aryl)$ ）及びその共役塩基基、 $N$ -アルキルスルホニルカルバモイル基（ $-CONH SO_2(alkyl)$ ）及びその共役塩基基、 $N$ -アリールスルホニルカルバモイル基（ $-CONH SO_2(aryl)$ ）及びその共役塩基基、アルコキシシリル基（ $-Si(Oalkyl)_3$ ）、アリーロキシシリル基（ $-Si(Oaryl)_3$ ）

、ヒドロキシシリル基 ( $-\text{Si}(\text{OH})_3$ ) 及びその共役塩基基、ホスホノ基 ( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ) 及びその共役塩基基 (以下、ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基 ( $-\text{PO}_3(\text{alkyl})_2$ )、ジアリールホスホノ基 ( $-\text{PO}_3(\text{aryl})_2$ ) を)、アルキルアリールホスホノ基 ( $-\text{PO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$ )、モノアルキルホスホノ基 ( $-\text{PO}_3\text{H}(\text{alkyl})$ ) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリールホスホノ基 ( $-\text{PO}_3\text{H}(\text{aryl})$ ) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナト基と称す)、ホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}_2$ ) 及びその共役塩基基 (以後、ホスホナトオキシ基と称す)、ジアルキルホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$ )、ジアリールホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$ )、アルキルアリールホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$ )、モノアルキルホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$ ) 及びその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナトオキシ基と称す)、モノアリールホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$ ) 及びその共役塩基基 (以後、アリールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルボリル基 ( $-\text{B}(\text{alkyl})_2$ )、ジアリールボリル基 ( $-\text{B}(\text{aryl})_2$ )、アルキルアリールボリル基 ( $-\text{B}(\text{alkyl})(\text{aryl})$ )、ジヒドロキシボリル基 ( $-\text{B}(\text{OH})_2$ ) およびその共役塩基基、アルキルヒドロキシボリル基 ( $-\text{B}(\text{alkyl})(\text{OH})$ ) およびその共役塩基基、アリールヒドロキシボリル基 ( $-\text{B}(\text{aryl})(\text{OH})$ ) およびその共役塩基基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。

#### 【0024】

目的にもよるが、水素結合可能な水素原子を有する置換基、特に、カルボン酸よりも酸解離定数 ( $\text{pK}_a$ ) が小さい酸性を有する置換基は、現像液の浸透抑制効果を下げる傾向にあるので、用いない方が好ましい。一方、ハロゲン原子や炭化水素基 (アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基)、アルコキシ基、アリーロキシ基などの疎水性置換基は、先に述べたように現像液の浸透抑制効果に有用であるのでより好ましく、特に、環状構造がシクロペンタンやシクロヘキサン等の 6 員環以下の単環脂肪族炭化水素である場合には、このような疎

水性の置換基を有していることが好ましい。これら置換基は可能であるならば、置換基同士、または置換している炭化水素基と結合して環を形成してもよく、置換基はさらに置換されていてもよい。特に好ましくは、Aが $-NR^3-$ で $R^2$ が炭素原子数5から15までの置換基を有していてもよい6員環以下の単環式脂肪族炭化水素の場合である。

#### 【0025】

一般式(I)中、Aは酸素原子、または $NR^3$  [ $R^3$ は水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1から10までの一価の炭化水素基を表す]を表す。

ここで、 $R^3$ で示される炭素数1から10までの一価の炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基、2-ノルボルニル基等の炭素数1~10までの直鎖状、分枝状、または環状のアルキル基が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、インデニル基等の炭素数1~10までのアリール基、窒素原子、酸素原子および硫黄原子からなる群から選ばれるヘテロ原子を1個含有する炭素数1~10までのヘテロアリール基、例えば、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピリジル基、キノリル基等が挙げられる。アルケニル基の具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基等の炭素数1~10までの直鎖状、分枝状、または環状のアルケニル基が挙げられる。アルキニル基の具体例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-オクチニル基等の炭素数1~10までのアルキニル基が挙げられる。 $R^3$ に導入可能な置換基としては、 $R^2$ において例示した置換基と同様のものを挙げることができる。但し、 $R^3$ の炭素原子数は、置換基の炭素を含めて1~10であることを要する。

合成が容易であるという観点からは、Aは酸素原子、またはNHであることが

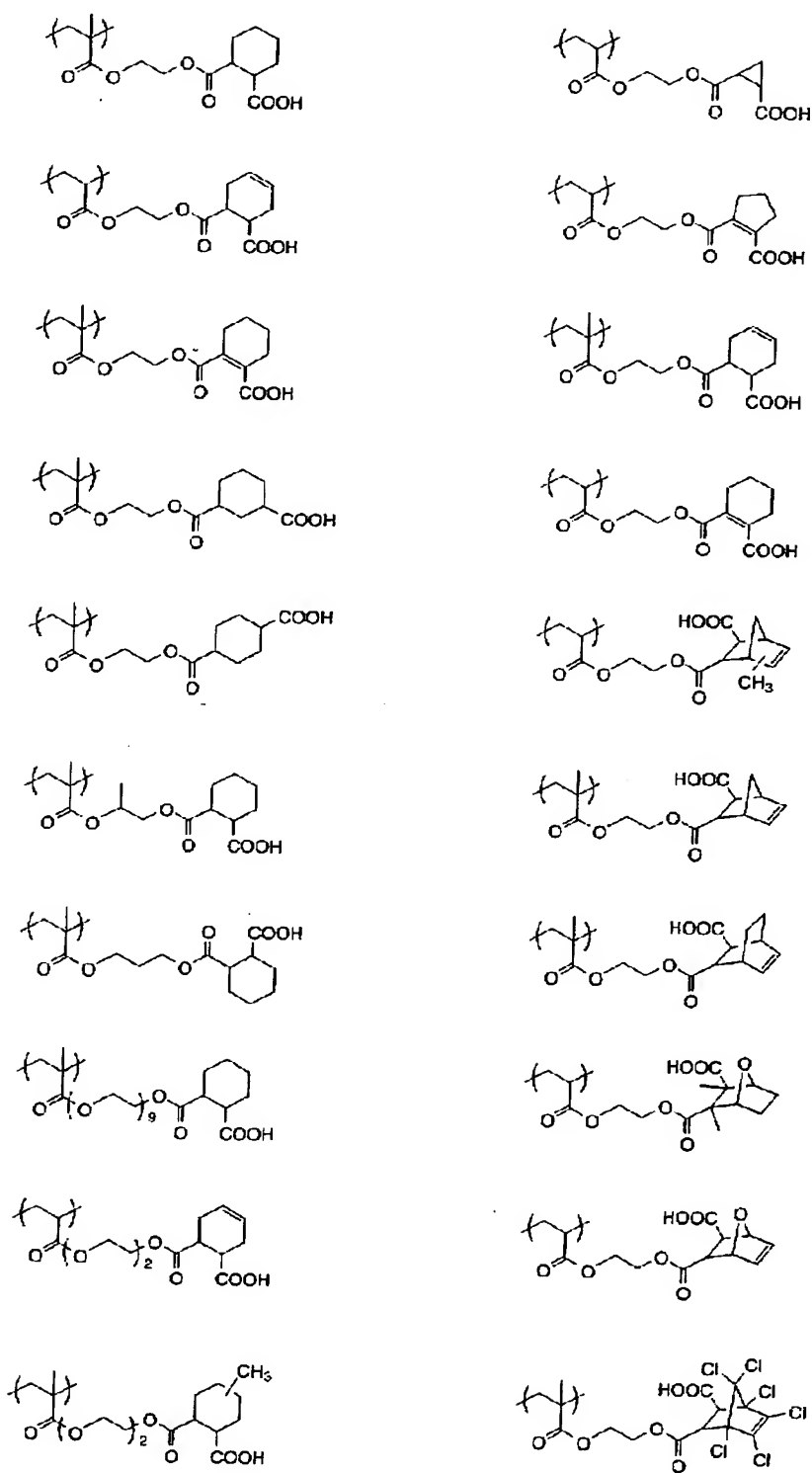
好ましい。n は 1 から 5 までの整数を表す。耐刷の点で好ましくは 1 である。

【0 0 2 6】

以下に一般式 (I) で表される繰り返し構造の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0 0 2 7】

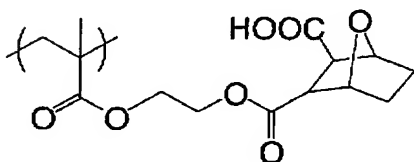
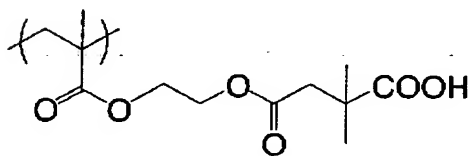
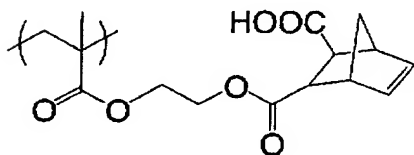
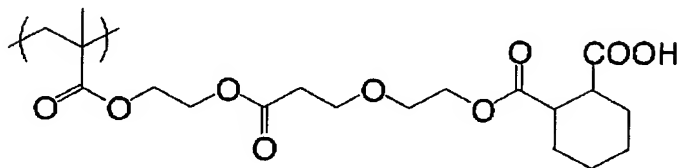
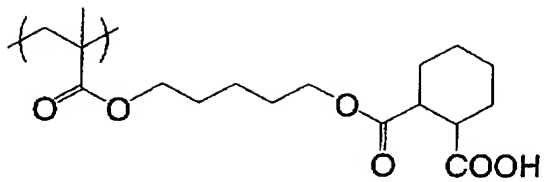
## 【化3】



【0028】

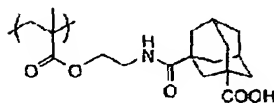
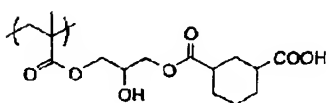
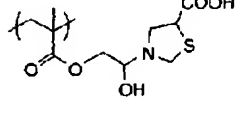
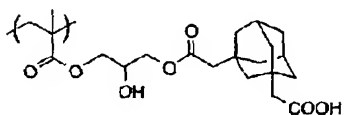
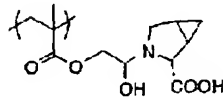
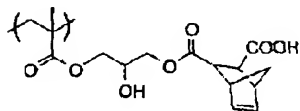
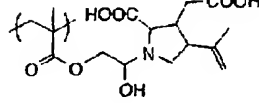
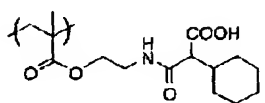
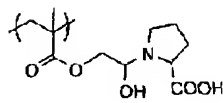
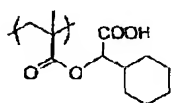
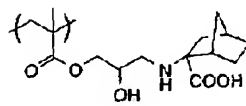
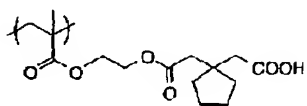
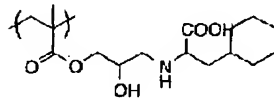
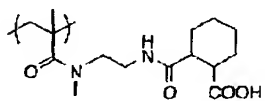
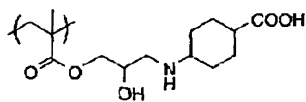
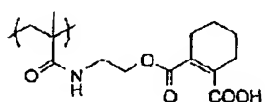
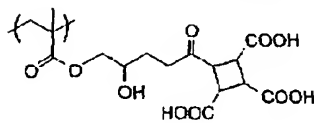
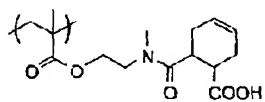
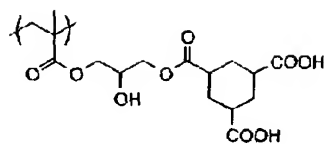
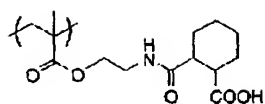


## 【化 4】



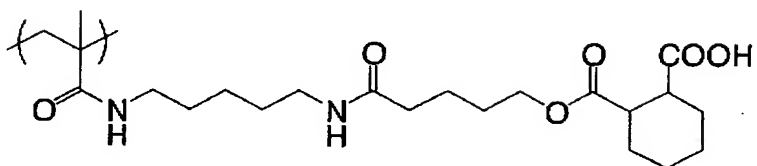
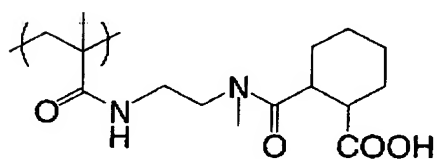
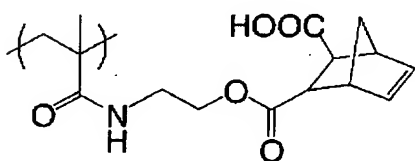
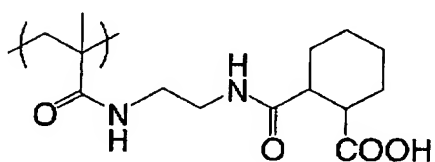
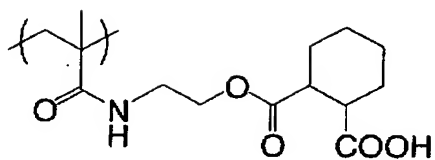
【0029】

## 【化5】



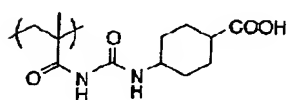
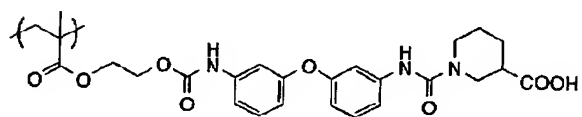
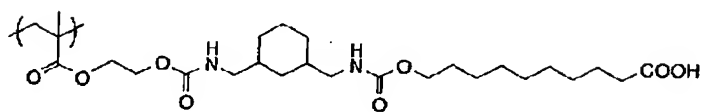
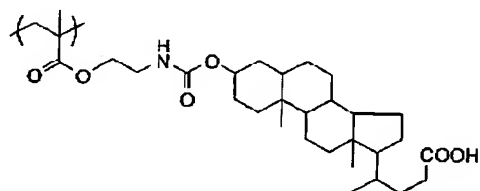
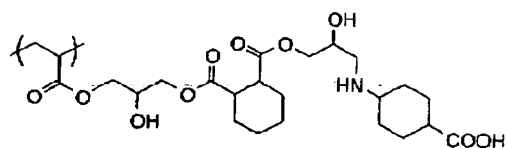
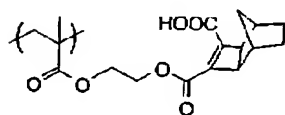
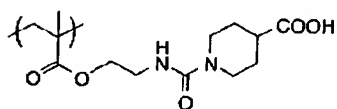
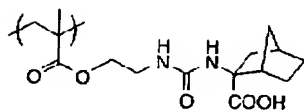
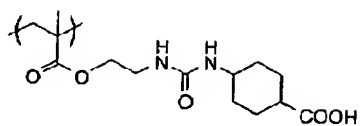
【0030】

## 【化6】



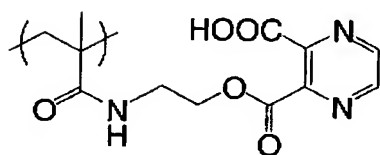
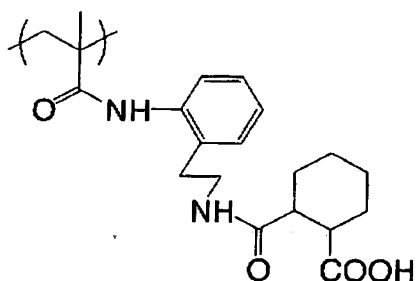
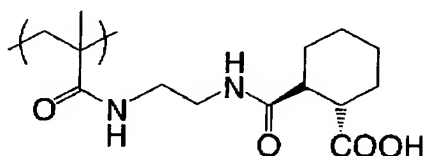
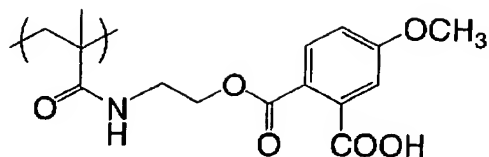
【0031】

## 【化 7】



【0032】

## 【化 8】



## 【0033】

一般式 (I) で表される繰り返し構造は、バインダーポリマー中に 1 種類だけであってもよいし、2 種類以上含有していてもよい。

本発明におけるバインダーポリマーは、一般式 (I) で表される繰り返し構造だけからなるポリマーであってもよいが、通常、他の共重合成分と組み合わせられ、コポリマーとして使用してもよい。コポリマーにおける一般式 (I) で表される繰り返し構造の総含有量は、その構造や、下層の望ましい特性等によって適宜決められるが、好ましくはポリマー成分の総モル量に対し、1 から 99 モル%、より好ましくは 10 から 70 モル%、さらに好ましくは 20 から 50 モル%の範囲で含有される。

## 【0034】

コポリマーとして用いる場合の共重合成分としては、ラジカル重合可能なモノマーであれば従来公知のものを制限なく使用できる。具体的には、「高分子データハンドブック—基礎編—（高分子学会編、培風館、1986）」記載のモノマー類が挙げられる。このような共重合成分は1種類であってもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

## 【0035】

本発明におけるバインダーポリマーの分子量は、現像液に対する溶解性と浸透抑制効果の双方の観点から適宜決定される。通常、分子量が高くなると、浸透抑制効果は向上するが、現像液に対する溶解性が低下する傾向にある。逆に、低いと、溶解性は良くなるが、浸透抑制効果は低くなる。

好ましい分子量としては、2,000から1,000,000、より好ましくは5,000から500,000、さらに好ましくは10,000から200,000の範囲である。

## 【0036】

このバインダーポリマーを用いて下層を形成する場合、前記一般式（I）で表される構造単位を有するバインダーポリマーのみを主成分として形成してもよいし、本発明の効果を損なわない限りにおいては、他のバインダーポリマーを1種以上併用して、混合物として用いてもよい。併用されるバインダーポリマーは、バインダーポリマー成分の総重量に対し1から60重量%、好ましくは1から40重量%、さらに好ましくは1から20重量%の範囲で用いられる。併用できるバインダーポリマーとしては、従来公知のものを制限なく使用でき、具体的には、本業界においてよく使用されるアクリル主鎖バインダーや、ウレタンバインダー等が好ましく用いられる。

## 【0037】

下層中での一般式（I）で表される構造単位を有するバインダーポリマー及び併用してもよいバインダーポリマーの合計量は、適宜決めることができるが、下層中の全固形分重量に対し、通常10～90重量%、好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは30～70重量%の範囲である。

また、バインダーポリマーの酸価 (m e q / g) は、好ましくは 2 . 0 0 ~ 3 . 6 0 の範囲である。

#### 【 0 0 3 8 】

支持体上に下層を形成する際には、このバインダーポリマーを含む下層の成分を種々の有機溶剤に溶かして塗布すればよい。

ここで使用する溶媒としては、ジメチルアセトアミドなどが好適なものとして挙げられる。

下層の塗布量は平版印刷版原版の好ましい特性に応じて適宜選択されるが、一般的には後述する第 2 の層と同程度の塗布量であることがこのましい。

塗布量が多すぎると基板との密着性が低下し、耐刷性低下の抑制効果が十分に得難く、少なすぎると重層構造を取ることにより得られる効果が十分に得られない傾向にあるが、一般的には、乾燥後の厚みで、0 . 0 1 ~ 1 . 5  $\mu$  m の範囲が適当であり、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 . 0  $\mu$  m の範囲であり、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 8  $\mu$  m の範囲である。

#### 【 0 0 3 9 】

[バインダーポリマー、重合開始剤、重合性化合物、及び、赤外線吸収剤を含有する第 2 の層]

本発明の平版印刷版原版においては、前記下層の上部に、画像形成能を有する第 2 の層 (以下、適宜、上層と称する) を設ける。

次に、この上層に含有される各成分について説明する。本発明の平版印刷版原版の記録層に用いられる画像形成のための組成物としては、従来公知のネガ型感光材料を適宜用いることができる。このようなネガ型感光材料としては、光または熱によりラジカルを生成する化合物 (重合開始剤) とラジカル付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物の組み合わせ等が好ましく挙げられる。

本発明の平版印刷版原版は、3 0 0 から 1 , 2 0 0 n m の波長を有するレーザー光での直接描画での製版に特に好適であり、従来の平版印刷版に比べ、網点再現性に優れ、高ディスクリミネーションを達成した優れた画質の画像形成が可能である。

## 【0040】

本発明の平版印刷版における第2の層として特に好ましい組成物としては、光または熱によりラジカルを生成する化合物（重合開始剤）とラジカル付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性化合物と赤外線吸収剤とを含有し、さらに、膜性向上のために用いられるバインダーポリマーとして、前記下層において用いた一般式（I）で表される繰り返し構造を有するバインダーポリマーを含む組成物が挙げられる。その他、この上層には必要に応じて、増感剤、着色剤、可塑剤、重合禁止剤などの種々の公知の添加剤を加えてもよい。

## 【0041】

（重合性化合物）

本発明において第2の層に使用される、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物、および単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらにハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類、チオー



ル類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

#### 【0042】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

#### 【0043】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ

ー2ーヒドロキシプロポキシ) フェニル] ジメチルメタン、ビスー [p-(メタクリルオキシエトキシ) フェニル] ジメチルメタン等がある。

#### 【0044】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

#### 【0045】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。さらに、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

#### 【0046】

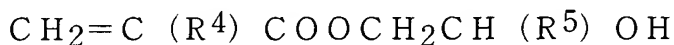
また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリ-アクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものをあげる事ができる。

## 【0047】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(VI)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

## 【0048】

一般式 (VI)



(ただし、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ は、Hまたは $\text{CH}_3$ を示す。)

## 【0049】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

## 【0050】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さら

に日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

#### 【0051】

これらの重合性化合物については、その構造、すなわち、そのような化合物を用いるか、単独で使用するか複数種を併用するか、添加量をどのようにするかといった使用方法の詳細は、最終的な画像記録層の性能設計にあわせて任意に設定できる。

例えば、次のような観点から選択される。感光スピードの点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものが良く、さらに、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感光性と強度の両方を調節する方法も有効である。大きな分子量の化合物や疎水性の高い化合物は、感光スピードや膜強度に優れる反面、現像スピードや現像液中での析出といった点で好ましく無い場合がある。また、感光層中の他の成分（例えばバインダーポリマー、開始剤、着色剤等）との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させうる事がある。また、基板や後述のオーバーコート層等の密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

#### 【0052】

画像記録層中の付加重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましくない相分離が生じたり、感光層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、感光層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。

これらの観点から、付加重合性化合物は、感光層中の不揮発性成分に対して、好ましくは5～80重量%、更に好ましくは25～75重量%の範囲で使用される。

また、これらは単独で用いても2種以上併用してもよい。そのほか、付加重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面粘着性等の観点から適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては同一の画像記録層中に他の成分とともに含有させず、下塗り、上塗りといった隣接する層を設けて、そこに添加するといった構成・塗布方法も実施しうる。

### 【0053】

#### (重合開始剤)

前記重合性化合物による硬化反応を開始、進行させるための重合開始剤としては、光又は熱により、ラジカルなどの活性種を生成する化合物が用いられる。光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光重合開始剤、または2種以上の光重合開始剤の併用系（光重合開始系）を適宜選択して使用することができる。

青色半導体レーザー、Arレーザー、赤外半導体レーザーの第2高調波、SHG-YAGレーザーを光源とする場合には、種々の光重合開始剤（系）が提案されており、例えば米国特許第2,850,445号に記載のある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは染料と開始剤との組み合わせによる系、例えば染料とアミンの複合開始系（特公昭44-20189号）、ヘキサアリールバイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系（特公昭45-37377号）、ヘキサアリールバイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系（特公昭47-2528号、特開昭54-155292号）、環状シス- $\alpha$ -ジカルボニル化合物と染料の系（特開昭48-84183号）、環状トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭54-151024号）、3-ケトクマリンと活性剤の系（特開昭52-112681号、特開昭58-15503号）、バイミダゾール、スチレン誘導体、チオール（特開昭59-140203号）、有機過酸化物と色素の系（特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭62-1641号、米国特許第4766055号）、染料と活性ハロゲン化合物の系（特開昭63-1718105号、特開昭63-

258903号、特願平2-63054号など)、染料とボレート化合物の系(特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号など)、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系(特開平2-179643号、特開平2-244050号)、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系(特開昭63-221110号)、チタノセンとキサントゲン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系(特開平4-221958号、特開平4-219756号)、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系(特開平6-295061号)、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系(特開平8-334897号)等を挙げることができる。

#### 【0054】

本発明の平版印刷版の画像記録層において、特に好ましい光重合開始剤(系)は、少なくとも1種のチタノセンを含有する。本発明において光重合性開始剤(系)として用いられるチタノセン化合物は、その他の赤外線吸収剤などの増感色素との共存下で光照射した場合、活性ラジカルを発生し得るチタノセン化合物であればいずれであってもよく、例えば、特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-41483号、特開昭63-41484号、特開平2-249号、特開平2-291号、特開平3-27393号、特開平3-12403号、特開平6-41170号公報に記載されている公知の化合物を適宜に選択して用いることができる。

#### 【0055】

さらに具体的には、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル(以下「T-1」ともいう。)、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2

、4,6-トリフルオロフェニール、ジシクロペンタジエニル-チービス-2,6-ジフルオロフェニール、ジシクロペンタジエニル-チービス-2,4-ジフルオロフェニール、ジメチルシクロペンタジエニル-チービス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニール、ジメチルシクロペンタジエニル-チービス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニール、ジメチルシクロペンタジエニル-チービス-2,4-ジフルオロフェニール、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)フェニル)チタニウム(以下「T-2」ともいう。)等を挙げることができる。

#### 【0056】

これらのチタノセン化合物は、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、赤外線吸収剤や、付加重合性不飽和化合物その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。これらのチタノセン化合物の使用法に関しても、先述の付加重合性化合物同様、ネガ型感光性平版印刷版の性能設計により適宜、任意に設定できる。例えば、2種以上併用することで、感光層への相溶性を高める事ができる。

上記チタノセン化合物等の光重合開始剤の使用量は通常多い方が感光性の点で有利であり、記録層の全固形成分100重量部に対し、0.5～80重量部、好ましくは1～50重量部の範囲で用いることで十分な記録が可能となる。一方、本発明の平版印刷版を黄色灯、白色灯下で使用とする場合には、500nm付近の光によるカブリ性の点からチタノセンの使用量は少ない事が好ましいが、その他の増感色素との組み合わせによりチタノセンの使用量は6重量部以下、さらに1.9重量部以下、さらには1.4重量部以下にまで下げても十分な感光性を得ることができる。

#### 【0057】

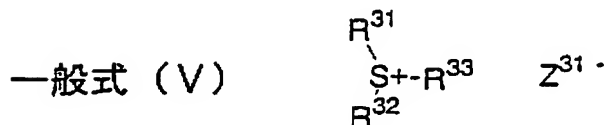
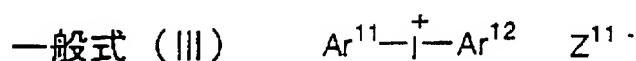
また、熱により分解してラジカルを発生する熱分解型ラジカル発生剤も、本発明の重合開始剤として有用である。このようなラジカル発生剤は後述する赤外線

吸収剤と併用することで、赤外線レーザーを照射した際に赤外線吸収剤が発熱し、その熱によりラジカルを発生するものであり、これらの組合せによりヒートモード記録が可能となる。

ラジカル発生剤としては、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジドなどが挙げられるが、オニウム塩が高感度であり、好ましい。本発明においてラジカル重合開始剤として好適に用い得るオニウム塩について説明する。好ましいオニウム塩としては、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。本発明において、これらのオニウム塩は酸発生剤ではなく、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (III) ~ (V) で表されるオニウム塩である。

【0058】

【化9】



【0059】

式 (III) 中、 $\text{Ar}^{11}$ と $\text{Ar}^{12}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数12個以下のアルキル基、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数12個



以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $Z^{11-}$ はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、カルボキシレートイオン、及びアリールスルホン酸イオンである。

#### 【0060】

式 (IV) 中、 $Ar^{21}$ は、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリールアミノ基又は、炭素原子数 12 個以下のジアリールアミノ基が挙げられる。 $Z^{21-}$ は $Z^{11-}$ と同義の対イオンを表す。

#### 【0061】

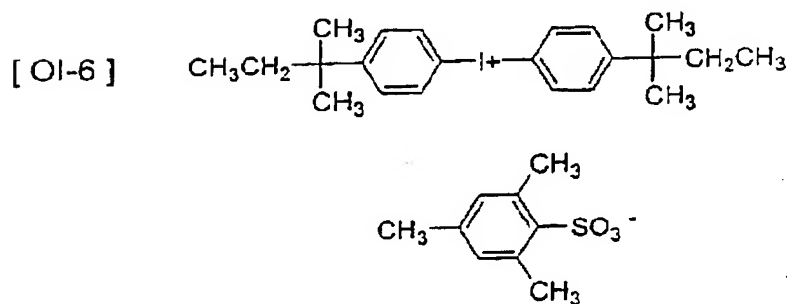
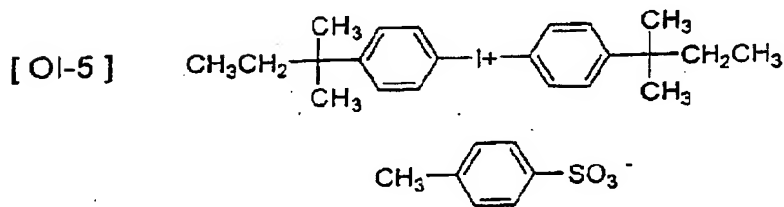
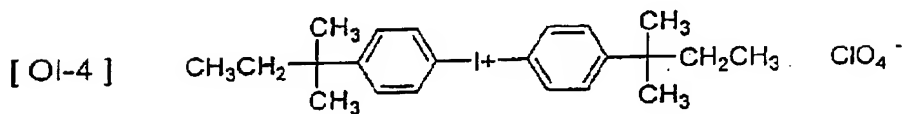
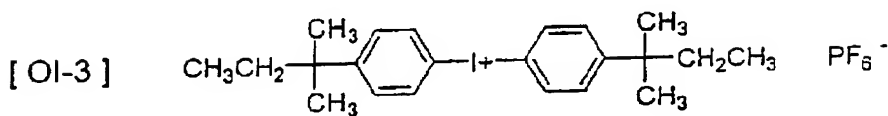
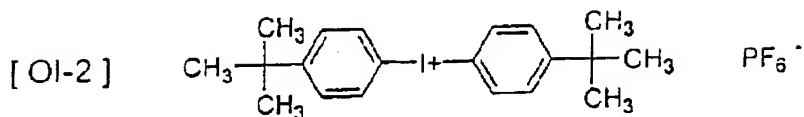
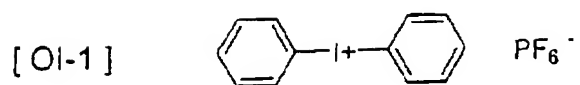
式 (V) 中、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 及び $R^{33}$ は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、又は炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 $Z^{31-}$ は $Z^{11-}$ と同義の対イオンを表す。

#### 【0062】

本発明において、ラジカル発生剤として好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、特開 2001-133696 号公報に記載されたもの等を挙げることができる。以下に、本発明において、好適に用いることのできる一般式 (III) で示されるオニウム塩 ( $[OI-1] \sim [OI-10]$ )、一般式 (IV) で示されるオニウム塩 ( $[ON-1] \sim [ON-5]$ )、及び一般式 (V) で示されるオニウム塩 ( $[OS-1] \sim [OS-7]$ ) の具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

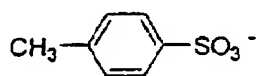
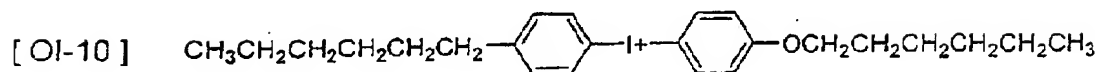
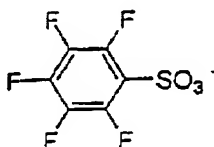
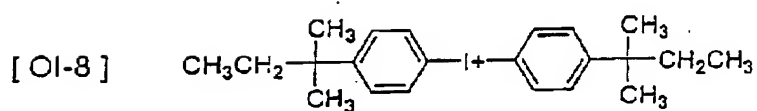
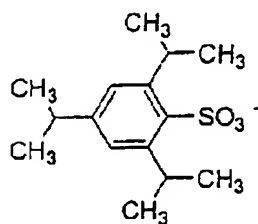
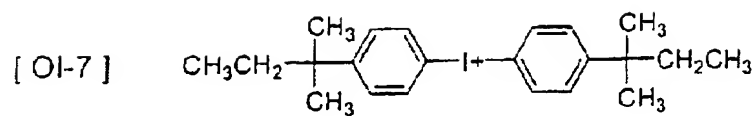
#### 【0063】

【化10】



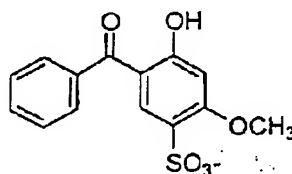
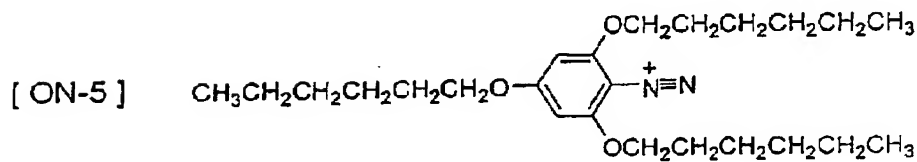
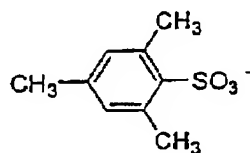
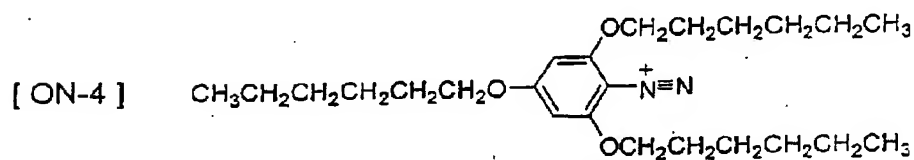
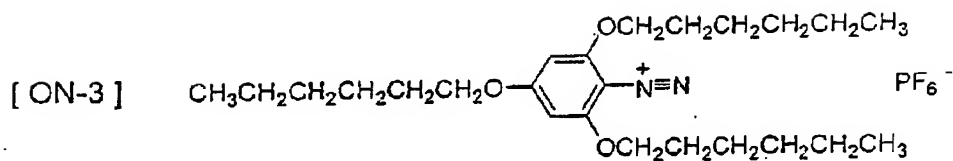
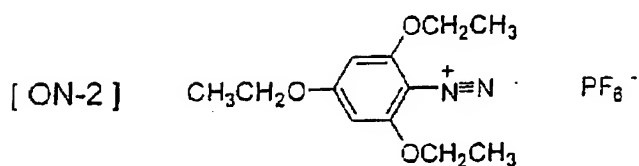
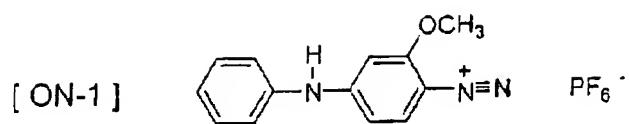
【0064】

【化 11】



【0065】

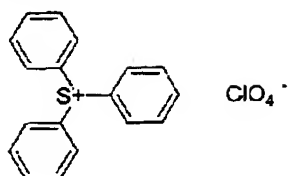
【化12】



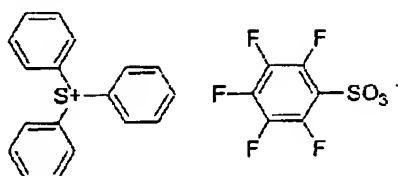
【0066】

## 【化 13】

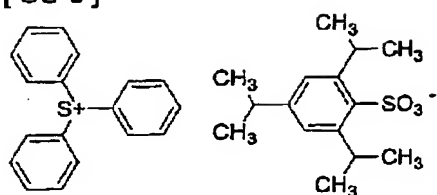
[OS-1]



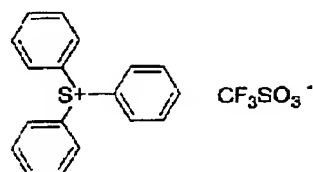
[OS-2]



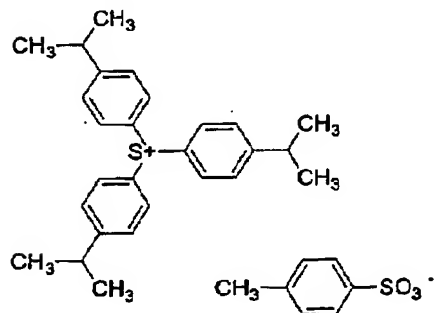
[OS-3]



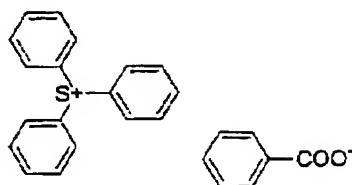
[OS-4]



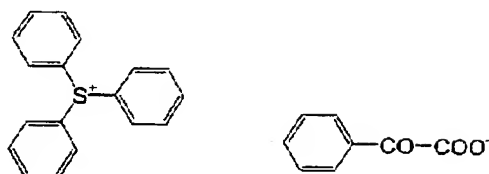
[OS-5]



[OS-6]



[OS-7]



## 【0067】

本発明において用いられるラジカル発生剤は、極大吸収波長が400 nm以下であることが好ましく、さらに360 nm以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、画像記録材料の取り扱いを白灯下で実施することができる。

## 【0068】

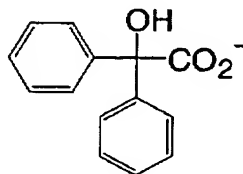
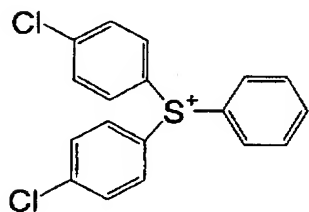
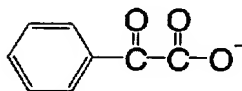
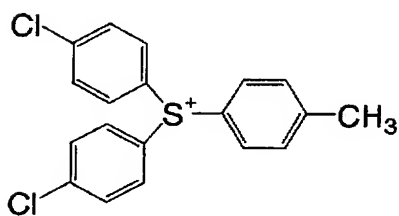
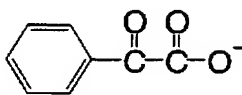
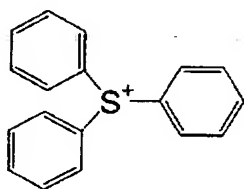
また、他の好ましい重合開始剤として、特願平2000-266797、特願平2001-177150、特願平2000-160323、特願平2000-184603記載の特定の芳香族スルホニウム塩が挙げられる。

本発明における重合開始剤の最も好ましい例としては、チタノセン化合物、芳香族スルホニウム塩、トリハロメチルーS-トリアジン化合物を挙げることができる。

以下に本発明に適用し得る他の好ましい重合開始剤である特願平2000-266797、特願平2001-177150に記載の代表的な化合物を例示する。

## 【0069】

## 【化14】



## 【0070】

これらの重合開始剤は、画像記録層を構成する全固形分に対し0.1～50重

量%、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%の割合で添加することができる。添加量が0.1重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生しやすくなる傾向がある。これらの重合開始剤は、1種のみを用いても良いし、2種以上を併用しても良い。また、これらの重合開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

#### 【0071】

(赤外線吸収剤)

本発明の平版印刷版原版を、760から1,200nmの赤外線を発するレーザーを光源により画像形成する場合には、通常、赤外線吸収剤を用いることが必須である。赤外線吸収剤は、吸収した赤外線を熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、ラジカル発生剤が熱分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される赤外線吸収剤は、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する染料又は顔料である。

#### 【0072】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」（有機合成化学協会編集、昭和45年刊）等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニ

ン染料等を挙げることができる。

【0073】

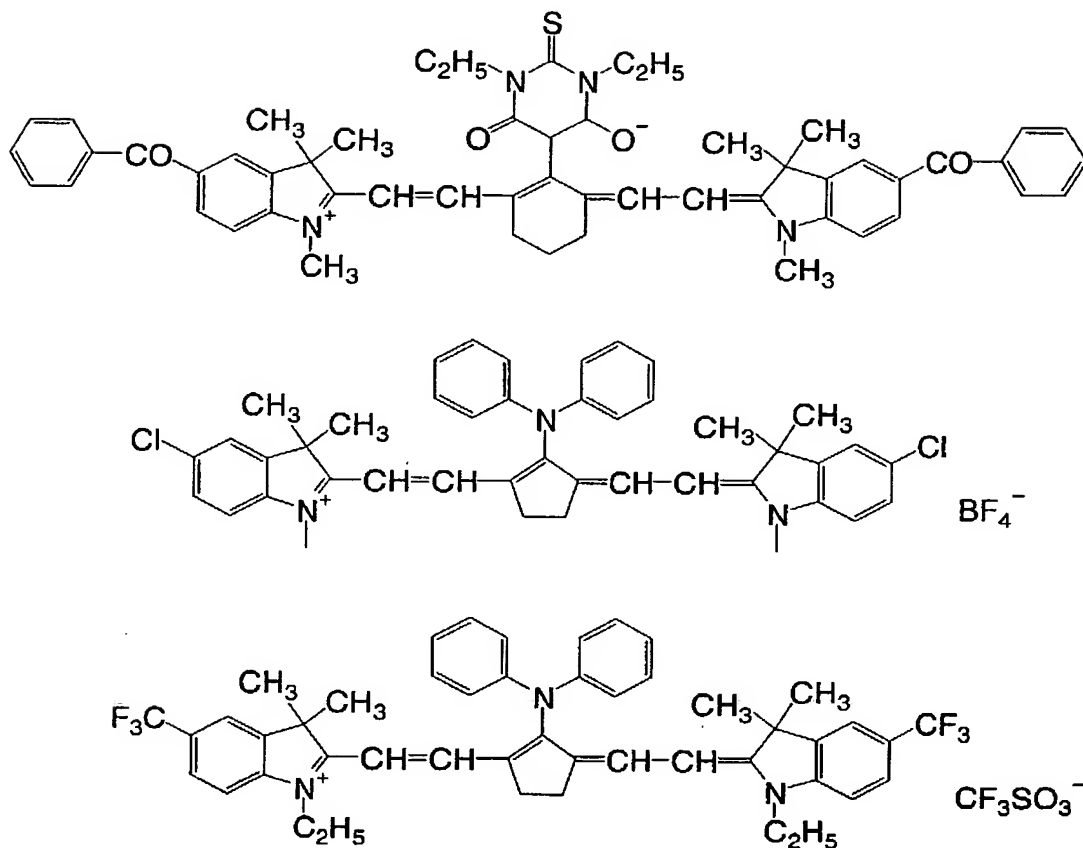
また、米国特許第5, 156, 938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4, 327, 169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、染料として好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

また、本発明の赤外線吸収色素の好ましい他の例としては、以下に例示するような特願平2001-6326、特願平2001-237840記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

【0074】



## 【化 15】

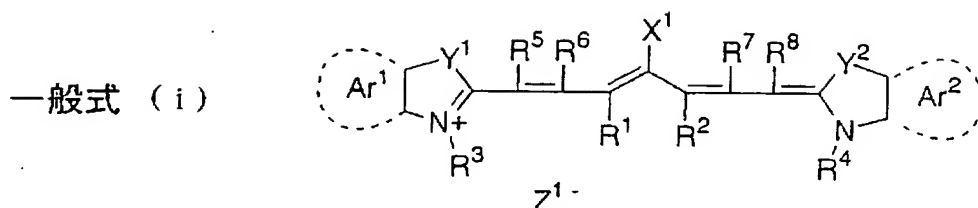


## 【0075】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体、インドレニンシアニン色素が挙げられる。さらに、シアニン色素やインドレニンシアニン色素が好ましく、特に好ましい一つの例として下記一般式 (i) で示されるシアニン色素が挙げられる。

## 【0076】

## 【化 16】



## 【0077】

一般式 (i) 中、X<sup>1</sup>は、ハロゲン原子、またはX<sup>2</sup>-L<sup>1</sup>を示す。ここで、X<sup>2</sup>は酸素原子、または、硫黄原子を示し、L<sup>1</sup>は、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数1～12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、炭素原子数2個以上の炭化水素基であることが好ましく、さらに、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

## 【0078】

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基が挙げられる。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>およびR<sup>8</sup>は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、Z<sup>1-</sup>は、対アニオンを示す。ただし、R<sup>1</sup>からR<sup>8</sup>のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、Z<sup>1-</sup>は必要ない。好ましいZ<sup>1-</sup>は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましく

は、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

本発明において、好適に用いることのできる一般式 (i) で示されるシアニン色素の具体例としては、特開 2 0 0 1 - 1 3 3 9 6 9 公報の段落番号 [ 0 0 1 7 ] から [ 0 0 1 9 ] に記載されたものを挙げることができる。

また、特に好ましい他の例としてさらに、前記した特願平 2 0 0 1 - 6 3 2 6 、特願平 2 0 0 1 - 2 3 7 8 4 0 明細書に記載の特定インドレニンシアニン色素が挙げられる。

#### 【 0 0 7 9 】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス (C. I. ) 便覧、「最新顔料便覧」 (日本顔料技術協会編、1 9 7 7 年刊)、「最新顔料応用技術」 (CMC 出版、1 9 8 6 年刊)、「印刷インキ技術」CMC 出版、1 9 8 4 年刊) に記載されている顔料が利用できる。

#### 【 0 0 8 0 】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

#### 【 0 0 8 1 】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質 (例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等) を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」 (幸書房)、「印刷インキ技術」 (C

MC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

#### 【0082】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

#### 【0083】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

#### 【0084】

これらの赤外線吸収剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型平版印刷版原版を作成した際に、画像記録層の波長 $760\text{nm}\sim 1200\text{nm}$ の範囲における極大吸収波長での吸光度が、反射測定法で $0.5\sim 1.2$ の範囲にあるように添加する。好ましくは、 $0.6\sim 1.15$ の範囲である。吸光度がこの範囲外の場合、画像部の強度が低下し、印刷時の印刷枚数が減少する。その原因については明確ではないが、吸光度が $0.5$ 未満の場合は、照射された赤外線を十分に吸収することができず、結果として感光層全般におけるラジカル重合が十分進行しないためと推測できる。また、吸光度が $1.2$ より大きい場合は、感光層の最表面だけが赤外線を吸収し、支持体近傍には赤外線が届かないため、結果として支持体近傍でのラジカル重合が起こらず、支持体と感光層の接着力が不足するためと推測できる。

感光層の吸光度は、感光層に添加する赤外線吸収剤の量と感光層の厚みにより調整することができる。吸光度の測定は常法により行うことができる。測定方法

としては、例えば、アルミニウム等の反射性の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、反射濃度を光学濃度計で測定する方法、積分球を用いた反射法により分光光度計で測定する方法等が挙げられる。

#### 【0085】

本発明の平版印刷版原版の画像記録層として好ましい光または熱重合性組成物には、以上の基本成分の他に、さらにその用途、製造方法等に適したその他の成分を適宜添加することができる。以下、好ましい添加剤に関し例示する。

##### (共増感剤)

本発明の平版印刷版原版における第2の層(記録層)に、共増感剤を添加することで、記録感度をさらに向上させる事ができる。これらの作用機構は、明確ではないが、多くは次のような化学プロセスに基づくものと考えられる。即ち、重合開始剤(系)の光吸収により開始される光反応と、それに引き続く付加重合反応の過程で生じる様々な中間活性種(ラジカル、過酸化物、酸化剤、還元剤等)と、共増感剤とが反応して新たな活性ラジカルを生成し、それらが重合反応の進行に寄与するものと推定される。共増感剤としては、大きくは、(a)還元されて活性ラジカルを生成しうるもの、(b)酸化されて活性ラジカルを生成しうるもの、(c)活性の低いラジカルと反応し、より活性の高いラジカルに変換するか、もしくは連鎖移動剤として作用するもの、に分類できるが、個々の化合物がこれらのどれに属するかに関しては、通説がない場合も多い。

#### 【0086】

##### (a)還元されて活性ラジカルを生成する化合物

(a-1)炭素-ハロゲン結合を有する化合物:還元的に炭素-ハロゲン結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。

具体的には、例えば、トリハロメチル-s-トリアジン類や、トリハロメチルオキサジアゾール類等が好適に使用できる。

(a-2)窒素-窒素結合を有する化合物:還元的に窒素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。

具体的にはヘキサアリアルビイミダゾール類等が好適に使用される。

(a-3) 酸素-酸素結合を有する化合物: 還元的に酸素-酸素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。

具体的には、例えば、有機過酸化物類等が好適に使用される。

(a-4) オニウム化合物: 還元的に炭素-ヘテロ結合や、酸素-窒素結合が解裂し、活性ラジカルを発生すると考えられる。

具体的には例えば、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、N-アルコキシピリジニウム (アジニウム) 塩類等が好適に使用される。

(a-5) フェロセン、鉄アレーン錯体類: 還元的に活性ラジカルを生成しうる。

### 【0087】

(b) 酸化されて活性ラジカルを生成する化合物

(b-1) アルキルアート錯体: 酸化的に炭素-ヘテロ結合が解裂し、活性ラジカルを生成すると考えられる。

具体的には例えば、トリアリールアルキルボレート類が好適に使用される。

(b-2) アルキルアミン化合物: 酸化により窒素に隣接した炭素上の C-X 結合が解裂し、活性ラジカルを生成するものと考えられる。X としては、水素原子、カルボキシル基、トリメチルシリル基、ベンジル基等が好適である。

具体的には、例えば、エタノールアミン類、N-フェニルグリシン類、N-トリメチルシリルメチルアニリン類等が挙げられる。

(b-3) 含硫黄、含錫化合物: 上述のアミン類の窒素原子を硫黄原子、錫原子に置き換えたものが、同様の作用により活性ラジカルを生成しうる。また、S-S 結合を有する化合物も S-S 解裂による増感が知られる。

### 【0088】

(b-4)  $\alpha$ -置換メチルカルボニル化合物: 酸化により、カルボニル- $\alpha$ 炭素間の結合解裂により、活性ラジカルを生成しうる。また、カルボニルをオキシムエーテルに変換したのも同様の作用を示す。

具体的には、2-アルキル-1-[4-(アルキルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロノン-1 類、並びに、これらとヒドロキシアミン類とを反応したのち、N-OH をエーテル化したオキシムエーテル類を挙げる事ができる。

(b-5) スルフィン酸塩類：還元的に活性ラジカルを生成しうる。

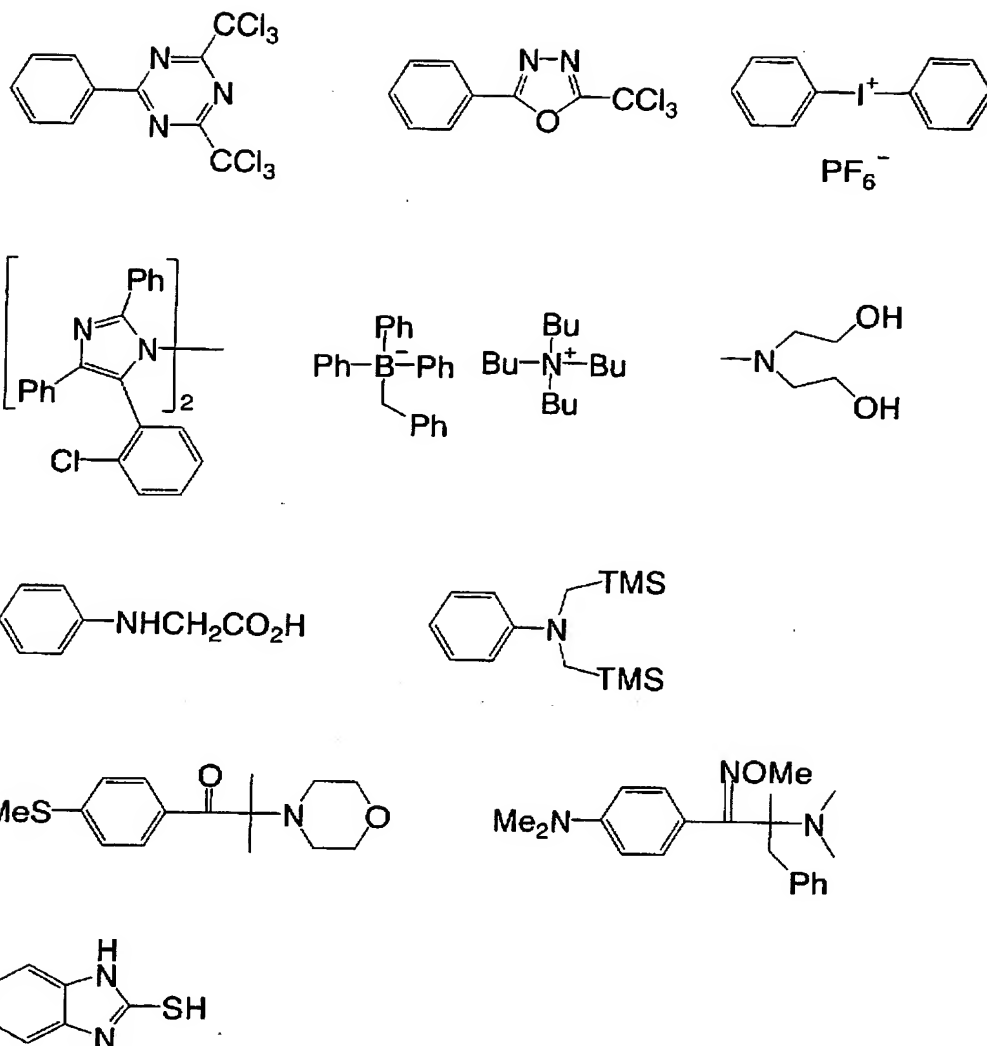
具体的は、アリールスルフィン酸ナトリウム等を挙げる事ができる。

【0089】 (c) ラジカルと反応し高活性ラジカルに変換、もしくは連鎖移動剤として作用する化合物：

例えば、分子内に S H、P H、S i H、G e H を有する化合物群が用いられる。これらは、低活性のラジカル種に水素供与して、ラジカルを生成するか、もしくは、酸化された後、脱プロトンする事によりラジカルを生成しうる。具体的には、例えば、2-メルカプトベンズイミダゾール類等が挙げられる。これらの増感剤のより具体的な例は、例えば、特開昭 9-236913 号中に、感度向上を目的とした添加剤として、多く記載されている。以下に、その一部を例示するが、本発明のネガ型感光性平版印刷版の感光層に用いられるものは、これらに限定されるものはない。

【0090】

## 【化17】



## 【0091】

これらの共増感剤に関しても、さらに、感光層の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。例えば、赤外線吸収剤やチタノセン、付加重合性不飽和化合物その他のラジカル発生パートとの結合、親水性部位の導入、相溶性向上、結晶析出抑制のための置換基導入、密着性を向上させる置換基導入、ポリマー化等の方法が利用できる。これらの共増感剤は、単独または2種以上併用して用いることができる。

使用量はエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物100重量部に対し0.05～100重量部、好ましくは1～80重量部、さらに好ましくは3～5



0 重量部の範囲が適当である。

### 【0092】

(重合禁止剤)

また、本発明に係る記録層として特に好ましい重合性ネガ型記録層においては、記録層を構成する感光性組成物の製造中あるいは保存中において、重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。

適当な熱重合禁止剤としてはヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

熱重合禁止剤の添加量は、全組成物中の不揮発性成分の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。

また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物中の不揮発性成分に対して約0.5重量%～約10重量%が好ましい。

### 【0093】

(着色剤)

さらに、本発明に係る記録層に、その着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。これにより、印刷版としての、製版後の視認性や、画像濃度測定機適性といったいわゆる検版性を向上させる事ができる。

なお、多くの染料は重合系記録層の感度の低下を生じさせるので、着色剤としては、特に顔料の使用が好ましい。

着色剤として好適な顔料又は染料としては、具体的には、例えばフタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ系染料、アントラキノン系染料、シアニン系染料などの染料が挙げられる。

染料および顔料の添加量は全組成物中の固形分に対して約 0.5 重量%～約 5 重量%が好ましい。

#### 【0094】

(その他の添加剤)

本発明に係る第 2 の層には、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他可塑剤、記録層表面のインク着肉性を向上させうる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、高分子バインダーと付加重合性化合物との合計重量に対し一般的に 10 重量%以下の範囲で添加することができる。また、後述する膜強度(耐刷性)向上を目的とした、現像後の加熱・露光の効果を強化するための、UV 開始剤や、熱架橋剤等の添加もできる。

#### 【0095】

上層(第 2 の層)は、前記下層(第 1 の層)の表面に塗設されるが、上層の形成にあたっては、上層成分の重合性組成物を種々の有機溶剤に溶かして、該下層表面に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレン

グリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

なお、記録層の塗布溶媒を選択する場合、前記下層との相溶を抑制するため、下層成分を溶解しにくい溶媒を用いることが好ましい。

#### 【0096】

前記感光層の被覆量は、主に、感光層の感度、現像性、露光膜の強度・耐刷性に影響しうるもので、用途に応じ適宜選択することが望ましい。被覆量が少なすぎる場合には、耐刷性が低下する傾向にあり、多すぎる場合には、感度が低下し、露光に時間がかかる上、現像処理にもより長い時間を要するため、これらを考慮して塗布量選択する。本発明の走査露光用ネガ型平版印刷版原版の第2の層として用いる場合には、その被覆量は乾燥後の厚みで、好ましくは0.5～5.0  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.5～2.0  $\mu\text{m}$ 、最も好ましくは1.0～1.5  $\mu\text{m}$ の範囲である。厚みが0.5  $\mu\text{m}$ 以下だと上層において硬化が不良となり、或いは、十分な耐現像性が発現し難くなり、耐刷性が劣化する傾向にあり、厚みが5.0  $\mu\text{m}$ 以上だと製造が困難となる。

#### 【0097】

本発明の画像記録層は、レーザーで露光した際に、露光領域において支持体との界面近傍は硬化しないことを特徴とするが、硬化の度合いは支持体近傍から測定して、好ましくは感光層の厚みの0.5～80%が硬化していない状態であり、より好ましくは2%～70%、最も好ましくは支持体近傍から測定して5%～60%が硬化していない状態である。支持体近傍から測定した未硬化領域が画像記録層の厚みの0.5%以下だと画質が低下する傾向にあり、未硬化領域が80%を超えると硬化膜の強度が不十分で耐刷が劣化する。

また、好ましい態様である2層構造の画像記録層の場合、これらを含む画像記録層全体において、pH10～13.5のアルカリ現像液による未露光部の現像速度が100 nm/sec以上、該アルカリ現像液の露光部における浸透速度が

100 nF / sec 以下であることが好ましい。

#### 【0098】

(アルカリ現像液による現像速度の測定)

ここで、画像記録層の現像速度とは、画像記録層の膜厚 (m) を現像に要する時間 (sec) で除した値である。

本発明における現像速度の測定方法としては、図1に示すように、アルミニウム支持体上に未露光の画像記録層を備えたものを pH 10 ~ 13.5 の範囲の一定のアルカリ現像液 (30℃) 中に浸漬し、画像記録層の溶解挙動を DRM 干渉波測定装置で調査した。図1に、画像記録層の溶解挙動を測定するための DRM 干渉波測定装置の概略図を示す。本発明においては、640 nm の光を用い干渉により膜厚の変化を検出した。現像挙動が画像記録層表面からの非膨潤的現像の場合、膜厚は現像時間に対して徐々に薄くなり、その厚みに応じた干渉波が得られる。また、膨潤的溶解 (脱膜的溶解) の場合には、膜厚は現像液の浸透により変化するため、きれいな干渉波が得られない。

#### 【0099】

この条件において測定を続け、画像記録層が完全に除去され、膜厚が0となるまでの時間 (現像完了時間) (s) と、画像記録層の膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) より、現像速度を以下の式により求めることができる。この現像速度が大きいものほど、現像液により容易に膜が除去され、現像性が良好であると判定する。

未露光部現像速度 =

[ 画像記録層厚 ( $\mu\text{m}$ ) / 記録完了時間 (sec) ]

#### 【0100】

(アルカリ現像液の浸透速度の測定)

また、アルカリ現像液の浸透速度とは、導電性支持体上に前記記録層を製膜し、現像液に浸漬した場合の静電容量 (F) の変化速度を示す値である。

本発明における浸透性の目安となる静電容量の測定方法としては、図2に示すように、pH 10 ~ 13.5 の範囲の一定のアルカリ現像液 (28℃) 中にアルミニウム支持体上に所定の露光量にて露光を行ない、硬化した画像記録層を備えたものを一方の電極として浸漬し、アルミニウム支持体に導線をつなぎ、他方に

通常の電極を用いて電圧を印加する方法が挙げられる。電圧を印加後、浸漬時間の経過に従って現像液が支持体と画像記録層との界面に浸透し、静電容量が変化する。

#### 【0101】

この静電容量が変化するまでにかかる時間 (s) と、画像記録層の膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) より以下の式により求めることができる。この浸透速度が小さいものほど、現像液の浸透性が低いと判定する。

露光部現像液浸透速度＝

[画像記録層厚 ( $\mu\text{m}$ ) / 静電容量変化が一定になるまでに要する時間 (s)]

#### 【0102】

本発明の平版印刷版原版における画像記録層の好ましい物性としては、上記測定による pH 10～13.5 のアルカリ現像液による未露光部の現像速度が、好ましくは  $100\text{ nm/sec}$  以上であり、同様のアルカリ現像液の画像記録層に対する浸透速度は  $100\text{ nF/sec}$  以下であることが好ましい。現像速度の上限値、或いは、浸透速度の下限値には、特に制限はないが、両者のバランスを考慮するに、未露光部の現像速度は  $100\sim300\text{ nm/sec}$  の範囲であることがより好ましく、アルカリ現像液の画像記録層に対する浸透速度は  $80\text{ nF/sec}$  以下であることが好ましい。

画像記録層の未露光部の現像速度や硬化後の画像記録層に対するアルカリ現像液の浸透速度の制御は、常法により行うことができるが、代表的なものとしては、未露光部の現像速度の向上には、親水性の化合物の添加が有用であり、露光部への現像液浸透抑制には、疎水性の化合物の添加手段が有用である。

本発明に係る前記特定のバインダーポリマーを使用することで、画像記録層の現像速度、現像液の浸透速度を容易に上記の好ましい範囲に調製することができる。

#### 【0103】

[支持体]

本発明の平版印刷版原版の支持体としては、従来公知の、平版印刷版原版に使

用される親水性支持体を限定無く使用することができる。

支持体は寸度的に安定な板状物であることが好ましく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルム等が含まれ、これらの表面に対し、必要に応じ親水性の付与や、強度向上等の目的で、適切な公知の物理的、化学的处理を施しても良い。

#### 【0104】

特に、好ましい支持体としては、紙、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が挙げられ、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であり、必要に応じた表面処理により親水性や強度にすぐれた表面を提供できるアルミニウム板はさらに好ましい。また、特公昭48-18327号に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

#### 【0105】

アルミニウム板とは、寸度的に安定なアルミニウムを主成分とする金属板であり、純アルミニウム板の他、アルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板、又はアルミニウム（合金）がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルム又は紙の中から選ばれる。以下の説明において、上記に挙げたアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる基板をアルミニウム基板と総称して用いる。前記アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがあり、合金中の異元素の含有量は10重量%以下である。本発明では純アルミニウム板が好適であるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板

は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のもの、例えば JIS A 1050、JIS A 1100、JIS A 3103、JIS A 3005などを適宜利用することが出来る。

また、本発明に用いられるアルミニウム基板の厚みは、およそ 0.1 mm ~ 0.6 mm 程度である。この厚みは印刷機の大きさ、印刷版の大きさ及びユーザーの希望により適宜変更することができる。アルミニウム基板には必要に応じて後述する表面処理が施されてもよい。

#### 【0106】

##### (粗面化処理)

粗面化処理方法は、特開昭 56-28893 号に開示されているような機械的粗面化、化学的エッチング、電解グレインなどがある。さらに塩酸または硝酸電解液中で電気化学的に粗面化する電気化学的粗面化方法、及びアルミニウム表面を金属ワイヤーでひっかくワイヤーブラシグレイン法、研磨球と研磨剤でアルミニウム表面を砂目立とするボールグレイン法、ナイロンブラシと研磨剤で表面を粗面化するブラシグレイン法のような機械的粗面化法を用いることができ、上記粗面化方法を単独あるいは組み合わせて用いることもできる。その中でも粗面化に有用に使用される方法は塩酸または硝酸電解液中で化学的に粗面化する電気化学的方法であり、適する陽極時電気量は  $50\text{ C/dm}^2 \sim 400\text{ C/dm}^2$  の範囲である。さらに具体的には、0.1 ~ 50 % の塩酸または硝酸を含む電解液中、温度  $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、時間 1 秒 ~ 30 分、電流密度  $100\text{ C/dm}^2 \sim 400\text{ C/dm}^2$  の条件で交流及び／または直流電解を行うことが好ましい。

#### 【0107】

このように粗面化処理したアルミニウム基板は、酸またはアルカリにより化学的にエッチングされてもよい。好適に用いられるエッチング剤は、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム等であり、濃度と温度の好ましい範囲はそれぞれ 1 ~ 50 %、 $20 \sim 100^\circ\text{C}$  である。エッチングのあと表面に残留する汚れ（スマット）を除去するために酸洗いが行われる。用いられる酸は硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。特に電気化学的粗面化処理後

のスマット除去処理方法としては、好ましくは特開昭53-12739号公報に記載されているような50～90℃の温度の15～65重量%の硫酸と接触させる方法及び特公昭48-28123号公報に記載されているアルカリエッチングする方法が挙げられる。

以上のように処理された後、処理面の中心線平均粗さ $R_a$ が0.2～0.5  $\mu\text{m}$ であれば、特に方法条件は限定しない。

#### 【0108】

(陽極酸化処理)

以上のようにして処理され酸化物層を形成したアルミニウム基板には、その後に陽極酸化処理がなされる。陽極酸化処理は硫酸、燐酸、シュウ酸もしくは硼酸／硼酸钠ナトリウムの水溶液が単独もしくは複数種類組み合わせて電解浴の主成分として用いられる。この際、電解液中に少なくともAl合金板、電極、水道水、地下水等に通常含まれる成分はもちろん含まれても構わない。さらには第2、第3成分が添加されていても構わない。ここでいう第2、3成分とは、例えばNa、K、Mg、Li、Ca、Ti、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn等の金属のイオンやアンモニウムイオン等に陽イオンや、硝酸イオン、炭酸イオン、塩素イオン、リン酸イオン、フッ素イオン、亜硫酸イオン、チタン酸イオン、ケイ酸イオン、硼酸イオン等の陰イオンが挙げられ、その濃度としては0～10000 ppm程度含まれても良い。

陽極酸化処理の条件に特に限定はないが、好ましくは30～500 g／リットル、処理液温10～70℃で、電流密度0.1～40 A／m<sup>2</sup>の範囲で直流または交流電解によって処理される。形成される陽極酸化皮膜の厚さは0.5～1.5  $\mu\text{m}$ の範囲である。好ましくは0.5～1.0  $\mu\text{m}$ の範囲である。以上の処理によって作製された支持体が、陽極酸化皮膜に存在するマイクロポアのポア径が5～10 nm、ポア密度が $8 \times 10^{15}$ ～ $2 \times 10^{16}$ 個／m<sup>2</sup>の範囲に入るように処理条件は選択されなければならない。

#### 【0109】

前記支持体表面には、通常、非画像部の汚れ防止性向上のため親水化処理が施される。親水化処理としては、広く公知の方法が適用できる。特に好ましい処理



としては、シリケートまたはポリビニルホスホン酸等による親水化処理が挙げられる。親水性の皮膜の塗布膜厚としては、Si、またはP元素量として2~40 mg/m<sup>2</sup>、より好ましくは4~30 mg/m<sup>2</sup>の範囲で形成される。塗布量はケイ光X線分析法により測定できる。

#### 【0110】

上記親水化処理は、アルカリ金属ケイ酸塩、またはポリビニルホスホン酸を1~30重量%、好ましくは2~15重量%の割合で含有し、温度25℃、pH10~13である水溶液に、陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウム基板を、例えば15~80℃の温度条件下で0.5~120秒浸漬することにより実施される。

前記親水化処理に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHを高くするために使用される水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げるができる。

アルカリ土類金属塩もしくは、第IVB族金属塩は単独又は2種以上組み合わせで使用することができる。

これらの金属塩の好ましい範囲は0.01~10重量%であり、さらに好ましい範囲は0.05~5.0重量%である。

また、米国特許第3,658,662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。特公昭46-27481号、特開昭52-58602号、特開昭52-30503号に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記陽極酸化処理および親水化処理を組合せた表面処理も有用である。

## 【0111】

## [中間層]

本発明におけるネガ型平版印刷版原版には、画像記録層と支持体基板との間の密着性や汚れ性を改善する目的で、中間層を設けてもよい。このような中間層の具体例としては、特公昭50-7481号、特開昭54-72104号、特開昭59-101651号、特開昭60-149491号、特開昭60-232998号、特開平3-56177号、特開平4-282637号、特開平5-16558号、特開平5-246171号、特開平7-159983号、特開平7-314937号、特開平8-202025号、特開平8-320551号、特開平9-34104号、特開平9-236911号、特開平9-269593号、特開平10-69092号、特開平10-115931号、特開平10-161317号、特開平10-260536号、特開平10-282682号、特開平11-84674号、特願平8-225335号、特願平8-270098号、特願平9-195863号、特願平9-195864号、特願平9-89646号、特願平9-106068号、特願平9-183834号、特願平9-264311号、特願平9-127232号、特願平9-245419号、特願平10-127602号、特願平10-170202号、特願平11-36377号、特願平11-165861号、特願平11-284091号、特願2000-14697号等に記載のものを挙げることができる。

## 【0112】

## [保護層]

本発明の好ましい形態である光又は熱重合性ネガ型画像記録層を有するネガ型感光性平版印刷版には、通常、露光を大気中で行うため、前述の画像記録層の上に、さらに、保護層を設ける事が好ましい。保護層は、露光により生じる画像形成反応を阻害する、大気中に存在する酸素や塩基性物質等の低分子化合物の画像記録層への混入を防止し、大気中での露光を可能とする。従って、このような保護層に望まれる特性は、酸素等の低分子化合物の透過性が低いことであり、さらに、露光に用いる光の透過は実質阻害せず、画像記録層との密着性に優れ、かつ、露光後の現像工程で容易に除去できる事が望ましい。

この様な、保護層に関する工夫が従来よりなされており、米国特許第3、458、311号、特開昭55-49729号に詳しく記載されている。保護層に使用できる材料としては、例えば、比較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる事がよく、具体的には、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような水溶性ポリマーが知られているが、これらの内、ポリビニルアルコールを主成分として用いる事が、酸素遮断性、現像除去性といった基本特性的にもっとも良好な結果を与える。

#### 【0113】

保護層に使用するポリビニルアルコールは、必要な酸素遮断性と水溶性を有するための、未置換ビニルアルコール単位を含有する限り、一部がエステル、エーテルおよびアセタールで置換されていても良い。また、同様に一部が他の共重合成分を有していても良い。ポリビニルアルコールの具体例としては71~100%加水分解され、分子量が300から2400の範囲のものを挙げる事ができる。

具体的には、市販品では、株式会社クラレ製のPVA-105、PVA-110、PVA-117、PVA-117H、PVA-120、PVA-124、PVA-124H、PVA-CS、PVA-CST、PVA-HC、PVA-203、PVA-204、PVA-205、PVA-210、PVA-217、PVA-220、PVA-224、PVA-217EE、PVA-217E、PVA-220E、PVA-224E、PVA-405、PVA-420、PVA-613、L-8等が挙げられる。

#### 【0114】

保護層の成分（PVAの選択、添加剤の使用）や塗布量等は、酸素遮断性・現像除去性の他、カブリ性や密着性・耐傷性を考慮して選択される。一般には使用するPVAの加水分解率が高い程（保護層中の未置換ビニルアルコール単位含率が高い程）、膜厚が厚い程酸素遮断性が高くなり、感度の点で有利である。しかしながら、極端に酸素遮断性を高めると、製造時・生保存時に不要な重合反応が生じたり、また画像露光時に、不要なカブリ、画線の太りが生じたりという問題

を生じる。

また、画像部との密着性や、耐傷性も版の取り扱い上極めて重要である。即ち、水溶性ポリマーからなる親水性の層を親油性の感光層に積層すると、接着力不足による膜剥離が発生しやすく、剥離部分が酸素の重合阻害により膜硬化不良などの欠陥を引き起こす。これに対し、これら 2 層間の接着性を改善すべく種々の提案がなされている。たとえば米国特許第 2 9 2, 5 0 1 号、米国特許第 4 4, 5 6 3 号には、主にポリビニルアルコールからなる親水性ポリマー中に、アクリル系エマルジョンまたは水不溶性ビニルピロリドン-ビニルアセテート共重合体などを 2 0 ~ 6 0 重量%混合し、感光層の上に積層することにより、十分な接着性が得られることが記載されている。

本発明における保護層に対しては、これらの公知の技術をいずれも適用することができる。このような保護層の塗布方法については、例えば米国特許第 3, 4 5 8, 3 1 1 号、特開昭 5 5 - 4 9 7 2 9 号に詳しく記載されている。

#### 【0 1 1 5】

本発明の平版印刷版原版から平版印刷版を製版するために、少なくとも、露光及び現像のプロセスが行われる。

本発明のネガ型平版印刷版原版を露光する光源としては、公知のものを制限なく用いることができる。望ましい光源の波長は 3 0 0 n m から 1 2 0 0 n m であり、具体的には各種レーザを光源として用いることが好適であり、なかでも、波長 7 8 0 n m ~ 1 2 0 0 n m の赤外線レーザーが好適に用いられる。

露光機構は、内面ドラム方式、外面ドラム方式、フラットベッド方式等の何れでも良い。

#### 【0 1 1 6】

また、本発明のネガ型平版印刷版原版に対するその他の露光光線としては、超高压、高压、中压、低压の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

#### 【0 1 1 7】

本発明のネガ型平版印刷版原版は、露光された後、通常は湿式現像処理が施さ

れる。かかる現像処理に使用される現像液としては、 $\text{pH}$  14 以下のアルカリ水溶液が特に好ましく、より好ましくはアニオン系界面活性剤を含有する  $\text{pH}$  8 ~ 12 のアルカリ水溶液が使用される。

例えば、第三リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第二リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、ホウ酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

これらのアルカリ剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせて用いられる。

#### 【0118】

また本発明の平版印刷版の現像処理においては、現像液中にはアニオン界面活性剤 1 ~ 20 重量%加えることができ、より好ましくは、アニオン界面活性剤の添加量が 3 ~ 10 重量%で使用される。少なすぎると現像性が悪化し、多すぎると画像の耐摩耗性などの強度が劣化するなどの弊害が出る。

現像液に用いられるアニオン界面活性剤としては、例えばラウリルアルコールサルフェートのナトリウム塩、ラウリルアルコールサルフェートのアンモニウム塩、オクチルアルコールサルフェートのナトリウム塩、例えばイソプロピルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、イソブチルナフタレンスルホン酸のナトリウム塩、ポリオキシエチレングリコールモノナフチルエーテル硫酸エステル塩のナトリウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸のナトリウム塩、メタニトロベンゼンスルホン酸のナトリウム塩などのようなアルキルアリアルスルホン酸塩、第2ナトリウムアルキルサルフェートなどの炭素数 8 ~ 22 の高級アルコール硫酸エステル類、セチルアルコールリン酸エステルのナトリウム塩などの様な脂肪族アルコ

ールリン酸エステル塩類、たとえば  $C_{17}H_{33}CON(CH_3)CH_2CH_2SO_3Na$  などのようなアルキルアミドのスルホン酸塩類、例えばナトリウムスルホコハク酸ジオクチルエステル、ナトリウムスルホコハク酸ジヘキシルエステルなどの二塩基性脂肪族エステルのスルホン酸塩類などが含まれる。

#### 【0119】

本発明の平版印刷版原版に適用できる現像液には、必要に応じてベンジルアルコール等の水と混合するような有機溶媒を加えてもよい。

有機溶媒としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。たとえば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニルプロパノール、1,4-フェニルブタノール、2,2-フェニルブタノール、1,2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール及び3-メチルシクロヘキサノール等を挙げることができる。

有機溶媒の含有量は、使用時の現像液に対して1～5重量%が好適である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶媒の量が増すにつれ、アニオン界面活性剤の量も増加させることが好ましい。これはアニオン界面活性剤の量が少ない状態で、有機溶媒の量を多く用いると有機溶媒が溶解せず、従って良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

#### 【0120】

また、現像液には、さらに必要に応じて、消泡剤及び硬水軟化剤のような添加剤を含有させることもできる。

硬水軟化剤としては、例えば、 $Na_2P_2O_7$ 、 $Na_5P_3O_{10}$ 、 $Na_3P_3O_9$ 、 $Na_2O_4P(NaO_3P)PO_3Na_2$ 、カルゴン（ポリメタリン酸ナトリウム）などのポリリン酸塩、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ジエチレントリアミンペンタ酢酸、そのカリウム塩、ナトリウム塩；トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；ニト

リロトリ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1, 3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのようなアミノポリカルボン酸類の他 2-ホスホノブタントリカルボン酸-1, 2, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；2-ホスホノブタノントリカルボン酸-2, 3, 4、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ホスホノエタントリカルボン酸-1, 2, 2、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、そのカリウム塩、そのナトリウム塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、そのカリウム塩、そのナトリウム塩などのような有機ホスホン酸類を挙げることができる。

このような硬水軟化剤の最適量は使用される硬水の硬度およびその使用量に応じて変化するが、一般的には、使用時の現像液中に 0.01～5 重量%、より好ましくは 0.01～0.5 重量%の範囲で含有させることができる。

#### 【0121】

さらに、自動現像機を用いて、平版印刷版を連続的に現像する場合には、現像液が疲労してくるので、処理量に応じて補充液または新鮮な現像液を用いて処理能力を回復させてもよい。この場合、米国特許第 4, 882, 246 号に記載されている方法で補充することが好ましい。また、特開昭 50-26601 号、同 58-54341 号、特公昭 56-39464 号、同 56-42860 号、同 57-7427 号の各公報に記載されている現像液も好ましい。

#### 【0122】

このようにして現像処理されたネガ型感光性平版印刷版は、特開昭 54-8002 号、同 55-115045 号、同 59-58431 号等の各公報に記載されているように、水洗水、界面活性剤等を含むリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版原版から得られる平版印刷版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

#### 【0123】

本発明の平版印刷版原版の製版プロセスとして、必要に応じ、光前、露光中、

露光から現像までの間に、全面を加熱しても良い。このような加熱により、感光層中の画像形成反応が促進され、感度や耐刷性の向上、感度の安定化といった利点が生じ得る。さらに、画像強度・耐刷性の向上を目的として、現像後の画像に対し、全面後加熱もしくは、全面露光を行う事も有効である。

通常、現像前の加熱は150℃以下の穏和な条件で行う事が好ましい。温度が高すぎると、非画像部における所望されない硬化反応を引き起こす等の問題を生じる。現像後の加熱には非常に強い条件を利用することができる。通常は加熱温度が200～500℃の範囲で実施される。現像後の加熱温度が低いと十分な画像強化作用が得られず、高すぎる場合には支持体の劣化、画像部の熱分解といった問題を生じるおそれがある。

#### 【0124】

以上の処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

印刷時、版上の汚れ除去のため使用するプレートクリーナーとしては、従来より知られているPS版用プレートクリーナーが使用され、例えば、CL-1, CL-2, CP, CN-4, CN, CG-1, PC-1, SR, IC（富士写真フイルム株式会社製）等が挙げられる。

#### 【0125】

##### 【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

〔特定バインダーポリマーの合成〕

（合成例1）

アセトン（1,000ml）にcis-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物（308.3g）、メタクリル酸（2-ヒドロキシエチル）（273.3g）、および4-（ジメチルアミノ）ピリジン（4.9g）を加え、5時間加熱還流した。アセトンを減圧下留去した後、1規定塩酸（500ml）と酢酸エチル（2,000ml）を加え、抽出作業を行った。有機層を飽和食塩水（500ml）で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム（100g）を加え1時間静置



し、脱水処理した。硫酸マグネシウムをろ別した後、減圧下酢酸エチルを留去すると、白色の固体が得られた。これを粉碎後、水（2,000 ml）に加え、2時間攪拌した後、ろ別乾燥することにより、2-[2-(メタクリロイルオキシ)エトキシカルボニル]シクロヘキサンカルボン酸の白色固体（518.9 g）を得た。

#### 【0126】

（合成例2）

メタクリル酸メチル（6.53 g）、合成例1で得た2-[2-(メタクリロイルオキシ)エトキシカルボニル]シクロヘキサンカルボン酸（13.47 g）、および2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.1 gの1-メトキシ-2-プロパノール溶液（23 g）を窒素気流下、70℃で1-メトキシ-2-プロパノール溶液（23 g）に2.5時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに70℃で2時間攪拌した。放冷後、この溶液を激しく攪拌した水（1 L）に投入し、さらに1時間攪拌した。析出した白色粉末をろ別、乾燥することにより、表1記載のバインダーポリマー（P-1）（19 g）を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定したこのポリマーの重量平均分子量は、ポリスチレン換算で10万、酸価は2.3 meq/gであった。

同様にして表1および表2記載のバインダーポリマー（P-2）から（P-18）を得た。なお、これらのバインダーポリマーに用いた一般式（I）で表される構造単位（PC-1）～（PC-18）を以下に示す。

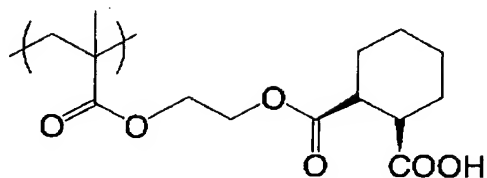
#### 【0127】

【表 1】

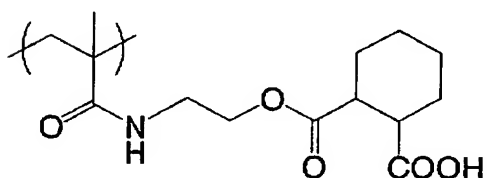
第1の層の バインダーポリマー	一般式( I )で表される 繰返し単位	その他の 共重合成分	分子量(万)	酸価 (meq /g)
P-1	PC-1	メタクリル酸メチル	10	2.3
P-2	PC-2		10	2.5
P-3	PC-3		8	2.3
P-4	PC-4		9	2.5
P-5	PC-5		7	2.5
P-6	PC-6		8	3.0
P-7	PC-7		9	3.0
P-8	PC-8		11	3.0
P-9	PC-9		12	3.0
P-10	PC-10		15	2.5
P-11	PC-11		8	2.5
P-12	PC-12		9	3.0
P-13	PC-13		11	2.5
P-14	PC-14		7	3.0
P-15	PC-15		9	2.5
P-16	PC-16		11	2.7
P-17	PC-17		10	2.6
P-18	PC-18		12	3.0

【0128】

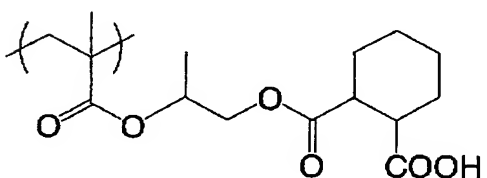
## 【化 18】



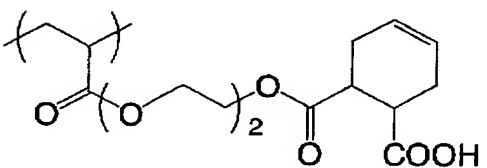
PC-1



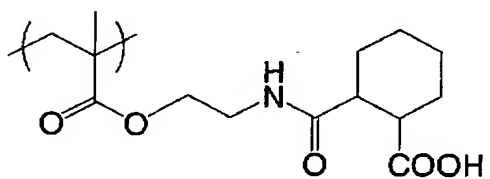
PC-2



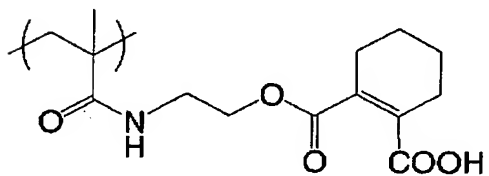
PC-3



PC-4



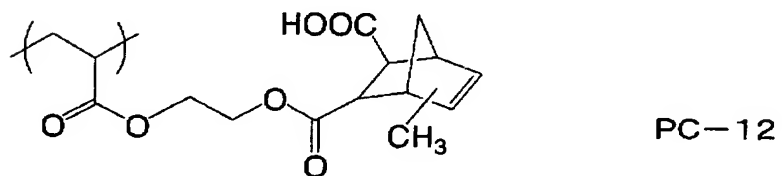
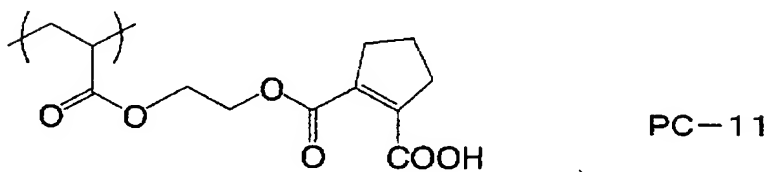
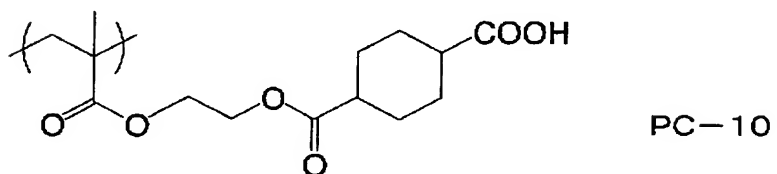
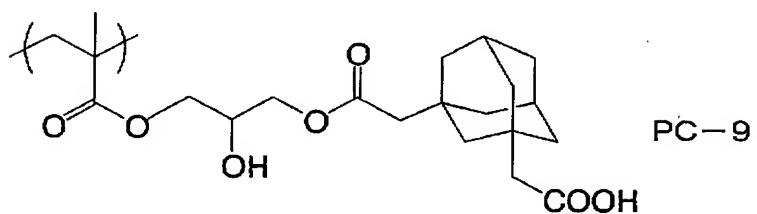
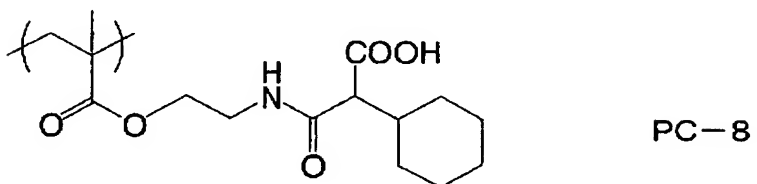
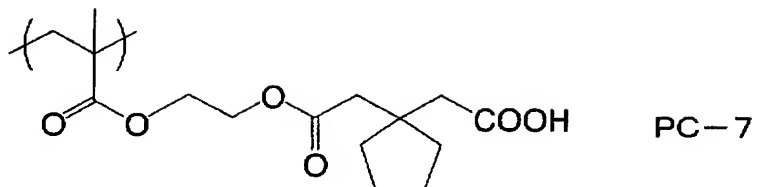
PC-5



PC-6

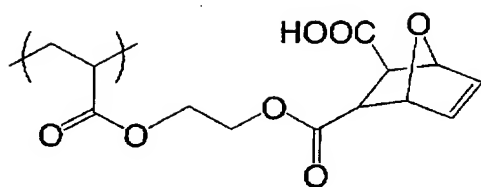
## 【0129】

【化19】

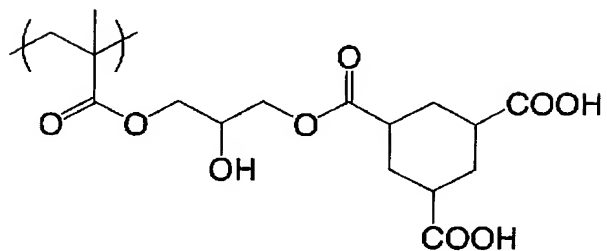


【0130】

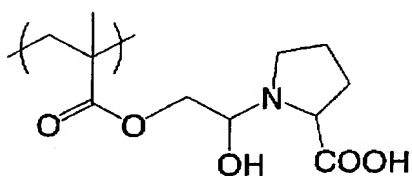
【化 2 0】



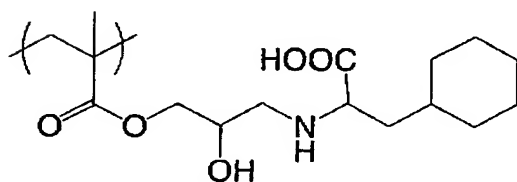
PC-13



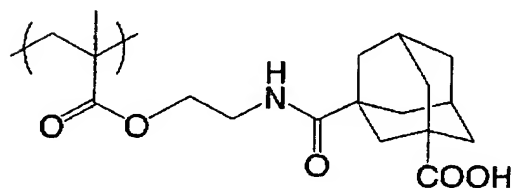
PC-14



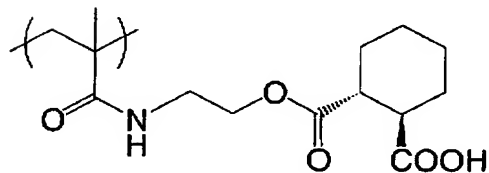
PC-15



PC-16



PC-17



PC-18

**【 0 1 3 1 】**

(実施例 1 ~ 18)

以下の手順で平版印刷版原版を作製し、印刷性能を評価した。

## 1. 支持体の作成

### 1-1. 基板の調製

99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鑄造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鑄造法はDC鑄造法で行った。凝固した板厚500mmの鑄塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。

次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

### 【0132】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

次いで、支持体と記録層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/dm<sup>2</sup>、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量240C/dm<sup>2</sup>を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

### 【0133】

さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸 20% 水溶液を 35℃ で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより  $14 \text{ A/dm}^2$  の直流で電解処理を行うことで  $2.5 \text{ g/m}^2$  の陽極酸化皮膜を作成した。

その後、印刷版非画像部における親水性を高めるため、シリケート処理を行った。処理は 3 号珪酸ソーダ 1.5% 水溶液を 70℃ に保ちアルミウェブの接触時間が 15 秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Si の付着量は  $10 \text{ mg/m}^2$  であった。

以上により作成した支持体の Ra (中心線表面粗さ) は  $0.25 \mu\text{m}$  であった。

### 【0134】

#### 1-2. 中間層の塗設

前記基板に下記組成の中間層塗布液をワイヤーバーにて塗布し、温風式乾燥装置を用いて 90℃ で 30 秒間乾燥して支持体を得た。乾燥後の被服量は  $10 \text{ mg/m}^2$  であった。

(中間層塗布液)

エチルメタクリレートと 2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩のモル比 75:15 の共重合体	0.1
g	
2-アミノエチルホスホン酸	0.1
g	
メタノール	50 g
イオン交換水	50 g

### 【0135】

#### 2. 画像記録層の塗設

##### 2-1. 第1の層の形成

前記支持体上に、下記第1の層形成用塗布液をワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて 125℃ で 45 秒間乾燥して第1の層を形成した。乾燥後の塗布量は  $0.5 \text{ g/m}^2$  であった。

## (第1の層形成用塗布液)

バインダーポリマー (表2に記載の化合物)	0.5 g
フッ素系界面活性剤	0.01 g
(メガファックF-176、大日本インキ化学工業(株)製)	
メチルエチルケトン	10 g
ジメチルアセトアミド	12 g
メタノール	5 g

## 【0136】

## 2-2. 第2の層の形成

前記第1の層の上に、下記第2の層形成用塗布液をワイヤバーで塗布し、温風式乾燥装置にて125℃で27秒間乾燥して第2の層を形成し、平版印刷版原版を得た。第2の層を乾燥した後の塗布量は1.5 g/m<sup>2</sup>であった。

## (第2の層形成用塗布液)

付加重合性化合物	1.5 g
(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)	
バインダーポリマー	2.0 g
(アリルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体、 酸価2.7 meq/g、重量平均分子量12万)	
増感色素 (赤外線吸収剤: 表2中に記載の化合物)	0.2 g
光重合開始剤 (表2中に記載の化合物)	0.4 g
共増感剤 (表2中に記載の化合物)	0.4 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
(大日本インキ化学工業(株)製、メガファックF-177)	
熱重合禁止剤	0.01 g
(N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩)	
下記組成の着色顔料分散物	2.0 g
メチルエチルケトン	20.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

## 【0137】



## (着色顔料分散物組成)

Pigment Blue 15:6	15 重量部
アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体 (共重合モル比 80／20、重量平均分子量 4 万)	10 重量部
シクロヘキサノン	15 重量部
メトキシプロピルアセテート	20 重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	40 重量部

## 【0138】

## (比較例 1)

前記実施例において得られた支持体 [ ] 上に、下記組成のネガ型感光性組成物を乾燥後の塗布量が  $1.5 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で 1 分間乾燥させ画像記録層を形成して、比較例 1 の平版印刷版原版を得た。

## (感光性組成物)

付加重合性化合物	1.5 g
(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)	
バインダーポリマー	2.0 g
(アリルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体、 酸価 $2.7 \text{ meq/g}$ 、重量平均分子量 12 万)	
増感色素 (赤外線吸収剤: 表 2 中に記載の化合物)	0.2 g
光重合開始剤 (表 2 中に記載の化合物)	0.4 g
共増感剤 (表 2 中に記載の化合物)	0.4 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
(大日本インキ化学工業 (株) 製、メガファック F-177)	
熱重合禁止剤	0.01 g
(N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩)	
上記組成の着色顔料分散物	2.0 g
メチルエチルケトン	20.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

## 【0139】

【表2】

No.	画像記録層				現像液	耐刷性		現像速度 (nm/sec)	現像液 浸透速度 (nF/sec)
	第1の層 (ハインダー)	第2の層の 光重合開始剤	第2の層の 増感色素	第2の層の 共増感剤		画像部 (万枚)	網点部		
実施例 1	P-1	I-1	S-1	C-1	D-1	40	◎	450	80
実施例 2	P-2	I-1	S-2	C-2	D-1	38	◎	400	80
実施例 3	P-3	I-2	S-1	C-1	D-2	37	○	350	80
実施例 4	P-4	I-1	S-2	C-3	D-1	33	○	350	90
実施例 5	P-5	I-1	S-2	C-2	D-1	34	○	380	90
実施例 6	P-6	I-2	S-3	C-1	D-1	37	◎	350	85
実施例 7	P-7	I-1	S-1	C-1	D-2	35	○	380	85
実施例 8	P-8	I-1	S-1	C-2	D-1	38	◎	350	85
実施例 9	P-9	II-2	S-2	C-3	D-1	34	○	380	90
実施例 10	P-10	I-2	S-1	C-3	D-2	33	○	380	90
実施例 11	P-11	I-1	S-1	C-1	D-2	40	◎	380	95
実施例 12	P-12	I-1	S-3	C-2	D-1	31	○	370	85
実施例 13	P-13	I-2	S-2	C-2	D-1	32	○	370	85
実施例 14	P-14	I-1	S-1	C-1	D-2	33	◎	400	90
実施例 15	P-15	I-1	S-1	C-1	D-2	36	◎	400	90
実施例 16	P-16	I-2	S-3	C-1	D-1	38	◎	400	85
実施例 17	P-17	I-1	S-2	C-2	D-1	36	○	380	90
実施例 18	P-18	I-1	S-1	C-3	D-2	38	◎	400	90
比較例 1	-	(I-1)	(S-1)	(C-1)	D-1	18	x	300	150

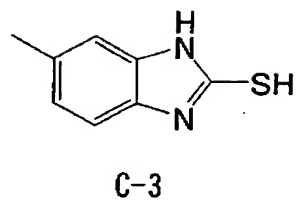
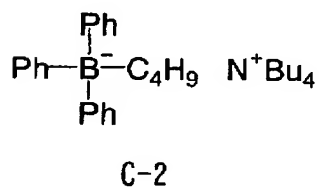
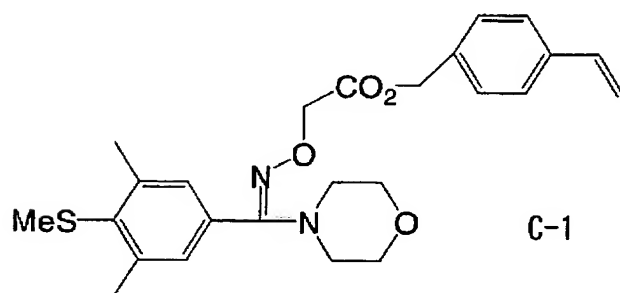
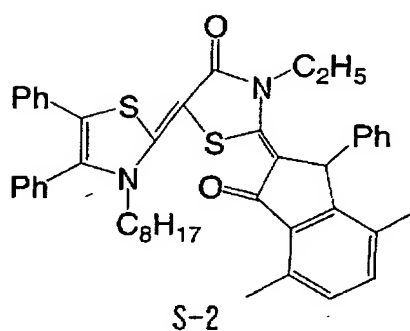
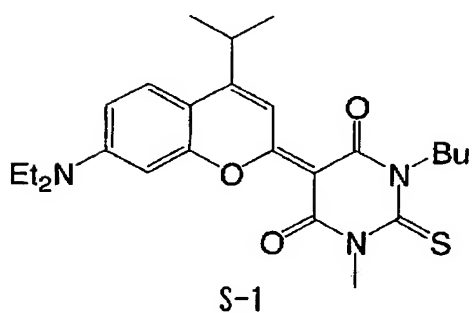
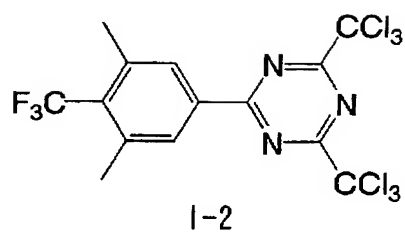
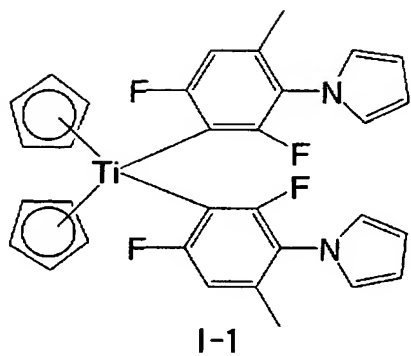
◎:極めて良好 ○:良好 x:版飛び

【0140】

前記表2に記載の光重合開始剤、増感色素、共増感剤の構造を以下に示す。

【0141】

## 【化 21】



## 【0142】

## 3. 平版印刷版原版の評価

## 3-1. 平版印刷版用原版の露光

上記のようにして得られた実施例及び比較例の平版印刷版用原版を F D - Y A G ( 5 3 2 n m ) レーザー露光機 ( ハイデルベルグ社製プレートセッター：ゲーテンベルグ ) を用い、版面露光エネルギー密度  $200 \mu J / c m^2$  となる様に露光パワーを調節し、ベタ画像露光および、 $2540 d p i$ 、 $175$  線 / インチ、 $1\%$  刻みで  $1$  から  $99\%$  となる網点画像露光を行った。

### 3 - 2 . 現像 / 製版

富士写真フイルム ( 株 ) 製自動現像機 F L P - 8 1 3 に、表 3 記載の現像液と富士写真フイルム ( 株 ) 製フィニッシャー F P - 2 W をそれぞれ仕込み、現像液温度  $30^{\circ}C$ 、現像時間  $18$  秒の条件で露光済みの版を現像 / 製版し、平版印刷版を得た。

#### 【 0 1 4 3 】

なお、表中に記載の現像液の組成を以下に示す。

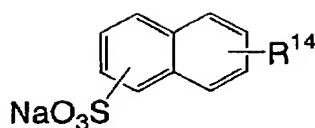
#### < 現像液 D - 1 の組成 >

下記組成からなる p H  $10$  の水溶液

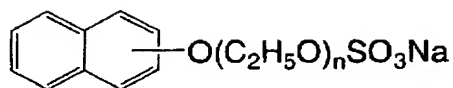
モノエタノールアミン	0 . 1	重量部
トリエタノールアミン	1 . 5	重量部
下記式 ( 1 ) の化合物	4 . 0	重量部
下記式 ( 2 ) の化合物	2 . 5	重量部
下記式 ( 3 ) の化合物	0 . 2	重量部
水	9 1 . 7	重量部

#### 【 0 1 4 4 】

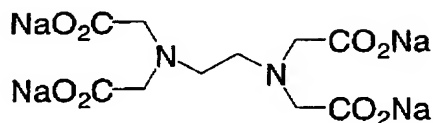
## 【化 2 2】



式 (1)



式 (2)



式 (3)

## 【0 1 4 5】

上記式 (1) 中、 $R^{14}$  は水素原子またはブチル基を表す。

## 【0 1 4 6】

## &lt; 現像液 D-2 の組成 &gt;

下記組成からなる水溶液

1 K ケイ酸カリウム	3. 0	重量部
水酸化カリウム	1. 5	重量部
前記式 (3) の化合物	0. 2	重量部
水	95. 3	重量部

## 【0 1 4 7】

## 3-3. 画像部耐刷性試験

印刷機としてローランド社製 R201 を使用し、インキとして大日本インキ (株) 社製 グラフ G (N) を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって画像部耐刷性を調べた。数字が大きいほど耐刷性が良好であると評価する。結果は前記表 2 に併記する。

## 【0 1 4 8】

## 3-4. 網点耐刷性強制試験

印刷機としてローランド社製 R201 を使用し、インキとして大日本インキ社

製グラフ G (N) を使用した。印刷開始から 5,000 枚目に富士写真フイルム (株) 製 PS プレートクリーナー CL-2 を印刷用スポンジにしみこませ、網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、10,000 枚印刷を行い、印刷物における網点の版飛びの有無を目視で観察した。結果は前記表 2 に併記する。

#### 【0149】

前記表 2 に明らかなように、本発明の平版印刷版原版から得られた平版印刷版は、画像部の耐刷性に優れ、網点の版飛びもなく、網点部の耐刷性にも優れていることがわかった。一方、実施例 1 の第 2 の層と同様の組成を有する比較例 1 の平版印刷版原版は、現像速度が低く、現像液の浸透速度が速いため、特に網点における耐刷性に劣ることがわかる。

#### 【0150】

(実施例 19～36)

##### 1. 画像記録層の塗設

##### 1-1. 第1の層の形成

前記実施例 1～18 で得た支持体 [A] 乃至 [D] 上に、下記第1の層形成用塗布液をワイヤバーで塗布し、温風式乾燥装置にて 125℃ で 45 秒間乾燥して第1の層を形成した。乾燥後の塗布量は 0.5 g/m<sup>2</sup> であった。

(第1の層形成用塗布液)

バインダーポリマー (表 3 に記載の化合物)	0.5 g
フッ素系界面活性剤	0.01 g
(メガファック F-176、大日本インキ化学工業 (株) 製)	
メチルエチルケトン	10 g
ジメチルアセトアミド	12 g
メタノール	5 g

#### 【0151】

##### 1-2. 第2の層の形成

前記第1の層の上に、下記第2の層形成用塗布液をワイヤバーで塗布し、温風式乾燥装置にて 125℃ で 27 秒間乾燥して第2の層を形成し、平版印刷版原版を得た。第2の層を乾燥した後の塗布量は 1.5 g/m<sup>2</sup> であった。

## (第2の層形成用塗布液)

付加重合性化合物	1.5 g
(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)	
バインダーポリマー	2.0 g
(アリルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体、 酸価 2.7 meq/g、重量平均分子量 12 万)	
赤外線吸収剤 (IR-1)	0.08 g
熱重合開始剤 (OI-2)	0.3 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.01 g
(大日本インキ化学工業(株)製、メガファック F-176)	
ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩	0.04 g
メチルエチルケトン	9.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	8.0 g
メタノール	10.0 g

## 【0152】

## (比較例 2)

## 1. 画像記録層の塗設

下記画像記録層塗布液を調整し、アルミニウム支持体 [D] にワイヤーバーを用いて乾燥後の被覆量が表 5 に記載の量になるように塗布し、温風式乾燥装置にて 115℃ で 45 秒間乾燥して画像記録層を形成した。

## (画像記録層塗布液)

付加重合性化合物	1.5 g
(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート)	
バインダーポリマー	2.5 g
(アリルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体、 酸価 2.7 meq/g、重量平均分子量 12 万)	
赤外線吸収剤 (IR-1)	0.08 g
熱重合開始剤 (表 3 中に記載の化合物)	0.3 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.01 g

(大日本インキ化学工業(株)製、メガファックF-176)

ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩 0.04 g  
 メチルエチルケトン 9.0 g  
 プロピレングリコールモノメチルエーテル 8.0 g  
 メタノール 10.0 g

【0153】

【表3】

No.	画像記録層		現像液	耐刷性		現像速度 (nm/sec)	現像液浸透速度 (nF/sec)
	第1の層 (ハインダー)	第2の層の 熱重合開始剤		画像部(万枚)	網点部		
実施例 19	P-1	OI-1	D-4	38	◎	450	75
実施例 20	P-2	OI-1	D-3	38	◎	400	75
実施例 21	P-3	OI-2	D-4	34	○	350	90
実施例 22	P-4	OI-1	D-1	36	○	350	90
実施例 23	P-5	OI-3	D-3	32	○	300	90
実施例 24	P-6	OI-1	D-3	35	◎	350	90
実施例 25	P-7	OI-2	D-3	36	○	300	80
実施例 26	P-8	OI-3	D-4	36	◎	310	85
実施例 27	P-9	OI-3	D-1	34	○	320	90
実施例 28	P-10	OI-2	D-1	33	○	320	95
実施例 29	P-11	OI-2	D-3	33	◎	320	90
実施例 30	P-12	OI-1	D-2	32	○	320	95
実施例 31	P-13	OI-3	D-1	31	○	340	80
実施例 32	P-14	OI-1	D-4	31	○	390	75
実施例 33	P-15	OI-1	D-4	33	◎	390	75
実施例 34	P-16	OI-2	D-1	36	◎	390	80
実施例 35	P-17	OI-3	D-3	35	○	310	80
実施例 36	P-18	OI-4	D-4	40	◎	500	70
比較例 2	前記画像記録層塗布液		D-4	29	×	400	150

◎:極めて良好 ○:良好 ×:版飛び

【0154】

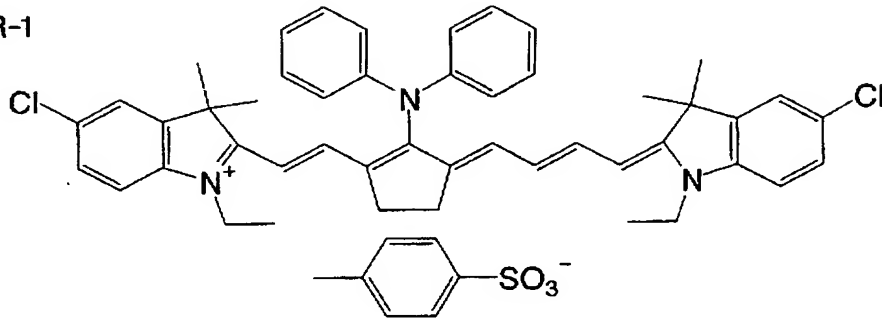


表 3 に記載の赤外線吸収剤及び熱重合開始剤の構造を以下に示す。

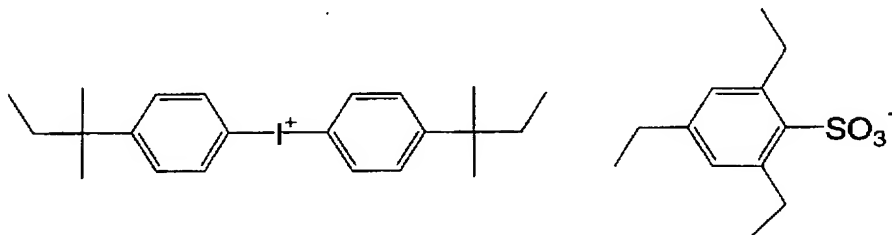
【0155】

【化23】

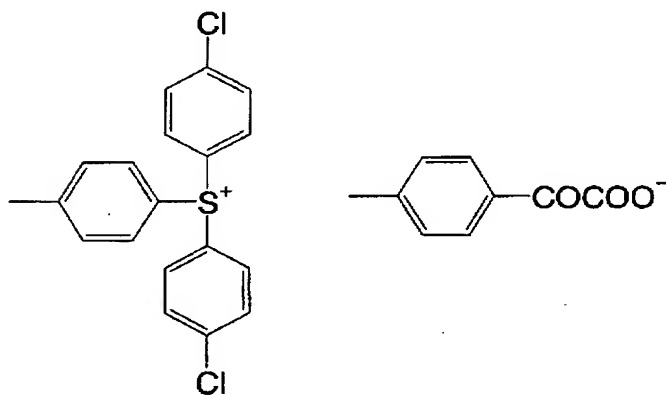
IR-1



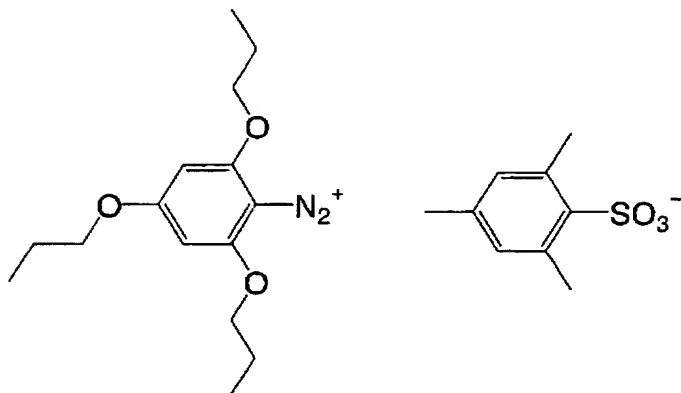
OI-1



OI-2



OI-3



## 【0 1 5 6】

## 2. 保護層の塗設

この画像記録層上に必要に応じてポリビニルアルコール（ケン化度 9 8 モル％、重合度 5 5 0）の 3 重量％の水溶液を乾燥塗布重量が  $2 \text{ g/m}^2$  となるように塗布し、 $100^\circ\text{C}$  で 2 分間乾燥し、平版印刷版原版を得た。

## 【0 1 5 7】

## 3. 平版印刷版原版の評価

## 3-1. 平版印刷版原版の露光

上記のように得られた平版印刷版用原版を水冷式 4 0 W 赤外線半導体レーザーを搭載した C r e o 社製 T r e n d s e t t e r 3 2 4 4 V F S にて、出力 9 W、外面ドラム回転数 2 1 0 r p m、版面エネルギー  $100 \text{ mJ/cm}^2$ 、解像度 2 4 0 0 d p i の条件で露光した。

## 【0 1 5 8】

## 3-2. 現像／製版

露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機スタブロン 9 0 0 N に、表 5 記載の現像液とフィニッシャー富士写真フイルム（株）製 F N - 6 の 1 : 1 水希釈液現像をそれぞれ仕込み、 $30^\circ\text{C}$  で現像／製版し、平版印刷版を得た。

## 【0 1 5 9】

## 3-3. 画像部耐刷性試験

印刷機として小森コーポレーション（株）製リスロンを使用し、インキとして大日本インキ（株）社製グラフ G（N）を使用した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれはじめた枚数によって画像部耐刷性を調べた。数字が大きいほど耐刷性が良い。結果は前記表 3 に併記する。

## 【0 1 6 0】

## 3-4. 網点耐刷性強制試験

印刷機として小森コーポレーション（株）製リスロンを使用し、インキとして大日本インキ社製グラフ G（N）を使用した。印刷開始から 5, 0 0 0 枚目に富士写真フイルム（株）製 P S プレートクリーナー C L - 2 を印刷用スポンジにしみこませ、網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1 0, 0 0 0 枚印

刷を行い、印刷物における網点の版飛びの有無を目視で観察した。結果は前記表 3 に併記する。

**【0161】**

なお、表 3 中に記載の現像液の組成を以下に示す。

## &lt;現像液 D-3 の組成&gt;

炭酸ナトリウムの一水和物	10 g
炭酸水素カリウム	10 g
イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム	15 g
ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム	15 g
エチレングリコールモノナフチルエーテルモノスルフェートの ナトリウム塩	10 g
亜硫酸ナトリウム	1 g
エチレンジアミン 4 酢酸四ナトリウム	0.1 g
イオン交換水	938.9 g

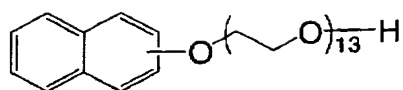
**【0162】**

## &lt;現像液 D-4 の組成&gt;

純水	95 g
下記式 (4) の化合物	5 g
KOH	0.06 g
炭酸カリウム	0.2 g
下記式 (5) の化合物	0.2 g

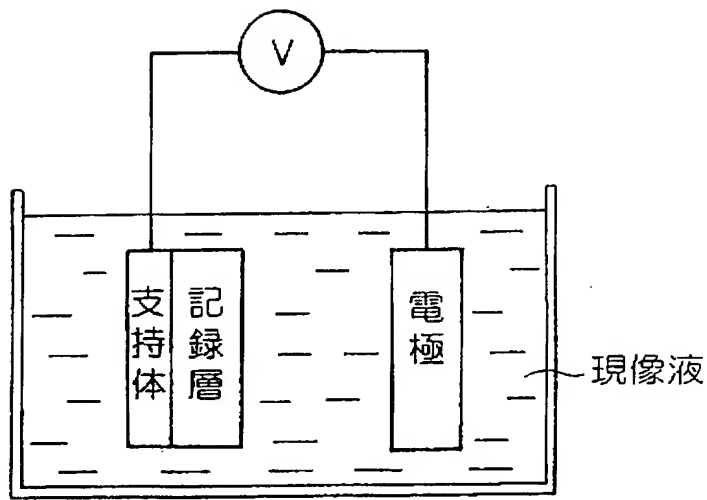
**【0163】**

【化 2 4】

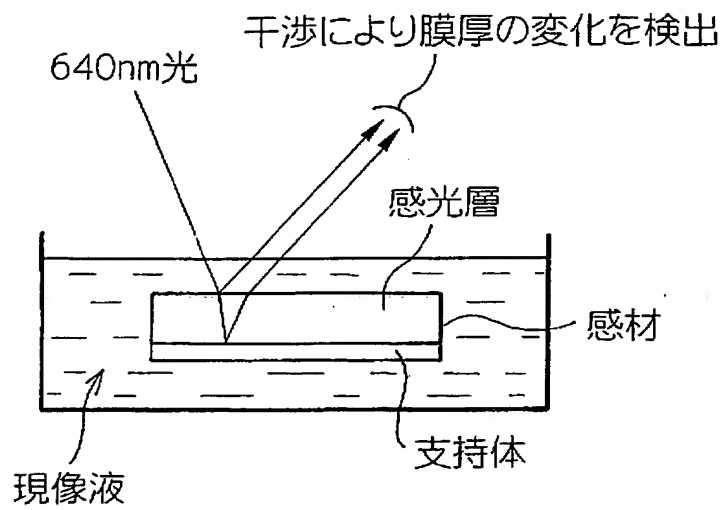


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 赤外線レーザを用いてコンピューター等のデジタルデータから直接記録可能であり、耐刷性に優れ、画像形成性が良好で、高画質の画像を得ることができる平版印刷版原版を提供する。

【解決手段】 支持体上に、バインダーポリマー、重合開始剤、重合性化合物、及び、赤外線吸収剤を含有し、レーザーで露光した際に、露光領域において支持体との界面近傍は硬化しない画像記録層を設けてなることを特徴とする。このような画像記録層としては、バインダーポリマーを含有する第1の層と、バインダーポリマー、重合開始剤、重合性化合物、赤外線吸収剤を含有する第2の層との2層構造を有し、pH 10～13.5のアルカリ現像液による未露光部の現像速度が100nm/sec以上、該アルカリ現像液の浸透速度が100nm/sec以下であることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 8 7 8 1 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社